विज्ञान परिषद् अनुसन्धान पत्रिका

भाग 15 | जनवरी, 1972 | संख्या 1

विषय-सूची

डॉ० धर दीर्घायु हों

आचार्य नीलरत्न धर का जन्म 2 जनवरी 1892 ई० को हुआ, और इस प्रकार अब वे 85 वर्ष की आयु के हो चुके हैं। यह हमारे लिए गौरव की बात है। आचार्य धर का सम्बन्ध विज्ञान परिषद् से 1919 ई० से है, और वे 1930 से 1933 तक विज्ञान परिषद् के अध्यक्ष पद पर रह चुके हैं। इस समय भी वे परिषद् के पदेन उपाध्यक्ष हैं। हम परिषद् के समस्त परिवार की ओर से आचार्य धर को उनकी दीर्घायु पर बधाई देते हैं, और उनके शतंजीवी होने की कामना करते हैं। **विज्ञान परिषद् अनुसंधान पत्रिका का यह अंक उनको दीर्घायु जयन्ती के रूप में प्रकाशित किया जा रहा है।**

आचार्य धर का जन्म जैसोर में हुआ। उनकी प्रारम्भिक शिक्षा-दीक्षा रिपन कालेज और प्रेसीडेन्सी कालेज कलकत्ता में हुई। आप आचार्य प्रफुल्लचन्द्र राय के प्रमुख शिष्यों में हैं। आपने लन्दन और पेरिस विश्वविद्यालयों से डाक्टरेट की उपाधियां प्राप्त कीं, और तदनन्तर 1919 ई० में म्योर सेन्ट्रल कालेज, प्रयाग के रसायन विभाग में आपकी इण्डियन एजुकेशनल सर्विस में नियुक्ति हुई। भारतवर्ष में भौतिक रसायन सम्बन्धी अनुसन्धान कार्य के आप जन्मदाता हैं। आपके सैकड़ों मौलिक निबन्ध देश-देशान्तर की अनुसन्धान पत्रिकाओं में प्रकाशित होते रहे हैं तथा आपके निदेशन में 200 के लगभग छात्रों ने प्रयाग विश्वविद्यालय से डाक्टरेट की उपाधियों के लिए कार्य किया है।

डा० धर इण्डियन साइन्स कांग्रेस के अध्यक्ष रहे हैं। आप इण्डियन केमिकल सोसायटी के भी अध्यक्ष रहे हैं। कतिपय विदेशी अनुसन्धान संस्थाओं के भी आप मान्य सदस्य हैं। आपने अपनी अर्जित सम्पत्ति का बहुत सा अंश अनुसंधान के लिये दान दिया है। आपने प्रयाग में अपनी पत्नी श्रीमती शीलाधर की स्मृति में मृत्तिका गवेषणागार सम्बन्धी संस्था को 1952 में जन्म दिया, और उसके आप आजीवन निदेशक हैं। यह प्रयोगशाला प्रयाग विश्वविद्यालय का एक अंग है।

आचाय धर ने विदेशों की अनेक बार यात्रायें की हैं और उन्होंने अपने शोध कार्य द्वारा भारत के गौरव की अभिवृद्धि की है।

हम विज्ञान परिषद् प्रयाग की ओर से उन्हें शतशः बधाई देते हैं। उनकी निष्ठा, उदार भावनाएं और सरल स्वभाव हमारे लिए आदर्श हैं। ईश्वर उन्हें दीर्घ जीवन दे, यही हमारी मंगल कामना है।

संपादक

पराश्राव्यिकी एवं उसकी उपयोगिता

विचार गोष्ठी

पराश्राव्यिकी ग्रौर उसकी उपयोगिता पर एक विचार गोष्ठी, रसायन विभाग, प्रयाग विश्वविद्यालय में 21, 22 तथा 23 जनवरी 1971 को सम्पन्न हुई। इस गोष्ठी के लिये विश्वविद्यालय अनुदान ग्रायोग से पांच हज़ार रुपये की धनराशि प्राप्त हुई थी। प्रो० सन्त प्रसाद टण्डन, ग्रध्यक्ष रसायन विभाग, इसके निर्देशक थे, तथा डा० शिव प्रकाश जी इसके संयोजक थे। इस गोष्ठी की सफलता का सारा श्रेय प्रो० सत्य प्रकाश जी को है। पास्तुर इन्स्टीट्यूट, पेरिस, की पराश्राव्यिकी प्रयोगशाला तथा पेरिस विश्वविद्यालय के विज्ञान संकाय के डीन प्रो० राबर्ट ग्रोलिविदे-प्रूडॉम इस गोष्ठी में सम्मिलित हो सके। इनके अतिरिक्त प्रो० ए० सी० चटर्जी (लखनऊ), डा० एच० एन० भार्गव तथा डा० वाई० एन० चतुर्वेदी (गोरखपुर), डा० ए० डी० पाण्डे (सिन्द्री), डा० के० समल तथा डा० एस० सी० श्रीवास्तव (भुवनेश्वर), डा० सी० वी० चतुर्वेदी (ग्यानपुर), डा० टी० के० सक्सेना (देहली), ग्रौर डा० पी० रायचौधरी (पूना) ने भी भाग लिया। भौतिक तथा रसायन विभाग, प्रयाग विश्वविद्यालय के शोध कार्यकर्ताग्रों ने भी सक्रिय भाग लिया।

गोष्ठी का उद्घाटन 21 जनवरी को 9·30 बजे प्रातः प्रयाग विश्वविद्यालय के उपकुलपति प्रो० ए० बी० लाल ने किया। कुल मिला कर बारह शोधपत्र प्रस्तुत किये गये जिनमें से छः लेखों को यहाँ प्रकाशित किया जा रहा है। डा० प्रूडॉम का लेख मूल रूप में दिया जा रहा है ग्रौर हिन्दी में उसका केवल सारांश छापते हुए हमें हर्ष हो रहा है।

सम्पादक

Vijnana Parishad Anusandhan Patrika
Vol. 15, No 1, January 1972, Pages 3-20

जलीय विलयन में पराश्रव्य तरंगों के प्रभाव

आर० ओ० प्रूडॉम

पराश्राव्यिकी प्रयोगशाला, पास्तुर इंस्टीट्यूट, पेरिस

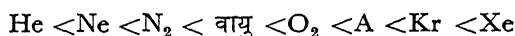
[प्राप्त—जनवरी 2, 1971]

सारांश

जब पानी में से होकर पराश्रव्य तरंगें प्रवाहित होती हैं तो कोटरीकरण होता है। इन तरंगों के प्रभाव से रंजकों का विरंजीकरण, हाइड्रोकार्बन हैलाइडों से हैलोजन निकलना, प्रोटीनों का विकृतीकरण तथा वैद्युत गुण में परिवर्तन पाया जाता है। पराश्रव्य तरंगों के बलकृत प्रभाव द्वारा संश्लिष्ट तथा प्राकृतिक वृहद अणुओं का विबहुलीकरण, साइटोलिसिस, जीव तथा वानस्पतिक सेल्यूलोस का विखण्डन तथा जीवाणुओं और वाइरसों का विच्छेदन हो जाता है। अभिक्रिया के समय जो गैस विद्यमान रहती है, उसका भी प्रभाव पड़ता है। यह देखा गया है कि H_2, CO_2, SO_2 तथा NH_3 की उपस्थिति में यह क्रिया मन्द पड़ जाती है। ईथर, ऐसीटोन तथा ऐल्कोहल के बाष्प दाब अधिक हैं जिससे कोटरीकरण नहीं होता और न तो क्रिया होती है न ध्वनिदीप्ति (सोनो लुमिनिसेंस) ही पाई जाती है। रासायनिक क्रिया के लिये जल की उपस्थिति आवश्यक है किन्तु बलकृत अभिक्रिया के लिए जल की आवश्यकता होती है और नहीं भी होती।

ध्वनिप्रेरित प्रभाव की क्रियाविधि इस प्रकार समझाई जाती है :

पहले कोटर बनता है जिसके टूटने से ऊर्जा मुक्त होती है। ध्वनि की आवृति एवं तीव्रता, दाब, ताप तथा घुली हुई गैसें-ये प्रमुख कारक हैं जिन पर ध्यान रखना होता है। विभिन्न गैसों की उपस्थिति में हाइड्रोजन पराक्साइड की मात्रा में निम्नांकित क्रम से ह्रास होता है—

$$He < Ne < N_2 < \text{वायु} < O_2 < A < Kr < Xe$$

ध्वनि द्वारा जिस प्रकार विभिन्न अभिक्रियायें घटित होती हैं उसके लिये फ्रेंकेल एवं ब्रेस्लर, नेपिरा एवं नोलटिंग तथा मारबो के सिद्धान्तों का उल्लेख किया गया है। मुक्त मूलकों एवं अन्य सक्रिय समूहों के उत्पन्न होने से जिस प्रकार अभिक्रियायें सम्पन्न होती हैं उसका भी उल्लेख हुआ है। अभिक्रियाएँ निम्नांकित प्रकार से घटित होती हैं—

1. गैसीय प्रावस्था अर्थात् कोटरीकरण के बुलबुलों के अंतःपृष्ठों पर
2. गैस द्रव अन्तःपार्श्व पर सक्रिय परमाणु, आयन या मूलक बनने से

3. बुलबुलों के फटने से गैस प्रावस्था में बने सक्रिय कण द्रव प्रावस्था में पहुँचते हैं

4. बुलबुले फटने से उत्पन्न आघात तरंगों द्वारा

ध्वनि रसायन की अवधारण की प्रमुख बातें इस प्रकार हैं :

(अ) जल की उपस्थिति में ही अभिक्रिया इसलिये होती है क्योंकि सक्रिय कण, आयन, परमाणु या मूलक बनते हैं। यही कारण है कि विशुद्ध CCl_4 या C_6H_6 में कोई क्रिया नहीं देखी जाती।

(आ) आक्सीजन युत जल में ही अभिक्रिया होती है।

(इ) हाइड्रोजन अथवा कुछ द्रवों के बाष्प दाब के कारण अभिक्रिया में अवरोध को कोटर बनते समय विद्युत आवेश की अनुपस्थिति द्वारा समझाया जा सकता है।

(ई) CO_2 की उपस्थिति में कोई अभिक्रिया इसलिये नहीं होती क्योंकि यह गैस जल में काफी विलेय है जिससे यह जल में ध्वनिशक्ति को कम कर देती है फलतः जल की फिल्में टूट नहीं पातीं। यही बात SO_2, NH_3 आदि के लिये भी लागू होती है।

(उ) विलायक से प्राप्त कणों के क्रियाशील होने के कारण आक्सीजन की आवश्यकता नहीं पड़ती। अन्य गैसों के कारण यदि माइक्रो आवेश उत्पन्न होने में सहायता प्राप्त हो तो अभिक्रिया होगी जैसी कि A, Kr, Xe के साथ पाई जाती है।

(ऊ) माइक्रो स्फुलिंग की उपस्थिति के फलस्वरूप ध्वनिदीप्ति पाई जाती है।

ध्वनि रासायनिक अभिक्रियाओं का वर्गीकरण भी किया गया है—

(क) अपचयोपचय जो द्रव प्रावस्था में होता है। यह क्रिया विलेय पदार्थों एवं गैस अणुओं के उत्पादों के मध्य होती है।

(ख) जल बाष्प तथा विलेय गैस के मध्य होने वाली क्रिया कोटर के भीतर होती है।

(ग) द्रव प्रावस्था में अभिक्रिया शृंखलाकार होती है। यह अभिक्रिया गैसीय वायुमण्डल में उत्पन्न मुक्त मूलकों एवं विलेय के मध्य होती है।

(घ) वृहद् अणुओं की अभिक्रिया, जिसमें बहुलीकरण सम्मिलित है।

अन्त में अभिक्रियाओं की क्रियाविधि समझाई गई है। जिन अभिक्रियाओं का विशेष उल्लेख हुआ है वे सारणीबद्ध कर दी गई हैं। इनमें $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, $Ce(SO_4)_2$, $FeSO_4$ की अपचयोपचय अभिक्रियाएँ, सिस्टीन, ऐस्कार्बिक अम्ल, फीनॉल, पाइरागैलॉल, गैलिक अम्ल, टाल्वीन तथा ट्रिप्टोफेन से सम्बन्धित अभिक्रियायें हैं। रांजन किरणों और रेडियोरासायनिक अभिक्रियाओं में समानता बताई गई है।

ACTIONS CHIMIQUES DES ULTRASONS EN MILIEUX AQUEUX

par R. O. Prudhomme

Faculté der Sciences Paris et Institut Pasteur, Paris.

(*Received* January 21, 1971)

Lorsqu'on observe un faisceau d'ultrasons puissant traversant l'eau, trois phènomènes apparaissent aussitot : la formation d'un geyser et d'un brouillard à la surface du liquide, une opalescence à l'intérieur de l'eau et dans des conditions d'obscurité, une faible luminescence bleuâtre sur le parcours du faisceau.

Le premier de ces phénomènes est du à la pression de radiation, le second à la formation de très petites bulles (d'un diamètre de suivant la fréquence) provoquées par la dépression au passage de l'onde ultrasonore. C'est le phénomène de cavitation.

Un autre phénomène, moins apparent celui-là, existe : ce sont les actions chimiques des ultrasons dont j'ai l'honneur de vous entretenir aujourd' hui.

Il y a environ 40 ans, peu de temps après l'application de la piézoélectricité à l'émission d'ultrasons par Langevin et Chilowski, on a observé des phénomènes chimiques accompagnant ces vibrations.

C'est on 1929 que l'on signala la présence d'eau oxygénée dans l'eau pure soumise à l'irradiation ultrasonore, puis celle de l'acide nitrique et celle de l'acide nitreux. Ensuite de nombreuses solutions aqueuses furent irradiées. Citons parmi les effets observés la libération de l'iode à partir de l'iodure de potassium, la précipitation du soufre à partir de l'hydrogène sulfuré, des sulfite des hydrosulfites, l' oxydation des sels ferreux etc...

Parmi les composés organiques, les premiers effets constatés furent la décoloration des indicateurs colorés. Ensuite, on s'apercutte que les derivés halogénés des hydrocarbures libéraient leur halogène. Nous avons montré par mesure de l'indice d'iode la rupture des doubles liaisons des composés éhtyléniques. Etendant ces recherches aux composés aromatiques, nous avons vu que les noyaux benzéniques et le benzéne lui-même perdaient leur structure. Ceci a pu être mis en évidence par l'étude du spectre d'absorption ultraviolet de ces substances. Leur spectre

caractéristique disparait pour faire place à une absorption généralisée qui prouve la disparition de la structure benzénique. Le phénomène se retrouve pour tous les corps contenant le noyau benzénique et ses homologues supérieure: naphtalène, anthracène. C'est cette destruction des noyaux aromatiques qui explique la découverts initiale sur les composés organiques : la décoloration des indicateurs colorés. Même si ces noyaux sont incorporés dans des molécules très complexes comme celle de la matière vivante, ils sont attaqués. C'est ainsi que les protéines et les nucléoprotéines subissent une dénaturation qui se traduit par des modifications de leurs propriétés électrochimiques. Ce dernier point est particulièrement important pour l'étude des actions biologiques des ultrasons. De plus, les ultrasons possèdent des actions mécaniques. Celles-ci se manifestent par des dépolymérisations de macromolécules (naturelles ou synthétiques) et par la cytolyse, c'est à dire la désintégration des cellules animales et végétales, des bacetéries et des virus.

Il est maintenant démontré que ces deux propriétés sont dues à la cavitation. De plus, pour être chimiquement ou mécaniquement "active", la bulle de cavitation ne doit pas etre formée uniquement de vapeur; elle doit contenir aussi un gaz. C'est ce qui se produit lorsqu'on opère avec un liquide non dégazé. On l' appelle alors "cavitation gazeuse". Par contre, une solution irradiée dans le vide, c'est à dire à la pression de sa propre vapeur, ne sera le siège d'aucun phénomène, ni chimique, ni mécanique. Cette espèce de cavitation s' appelle "cavitation vapeur".

Il en est de même de la sonoluminescence et on peut dire que l'une est liée à l'autre, c'est à dire que l'on n'observe pas d'actions chimiques sans luninescence et inversement quand il y a luminescence, il y a effets chimiques.

De plus, la nature des gaz dissous joue un role très important. Avant de passer à cette étude, signalons tout de suite que, en présence d'hydrogène, de gaz très solubles comme le gaz carbonique, l'anhydride sulfureux, l'ammoniac, ou de substances à haute tension de vapeur : l'éther, l'alcool, l'aétone, on n'observe ni effet chimique, ni sonoluminescence. Nous avons cependant trouvé une exception à cette règle : celle du sulfure de carbone qui, irradiè en prèsence d'eau et d'hydrogène, se dècompose en donnant lieu à une intense luminescence. Par contre, l es actions mécaniques se produisent même en présence d'hydrogéne ou de corps à haute tension de vapeur. De plus, les actions chimiques ne se manifestent (à quelques exceptions près) qu'en présence d'eau; alors que les actions mécaniques peuvent se produire dans différents liquides.

On voit donc que ces deux catégories d'actions des ultrasons dans les liquides peuvent se produire simultanément ou séparement suivant les conditions dans lesquelles on opère l'irradiation.

Le tableau suivant résume la question :

Actions chimiques	*Actions mécaniques*
Conditions communes :	
—Cavitation gazeuse	—Cavitation gazeuse
—n'ont pas lieu en présence de gaz très solubles.	—n'ont pas lieu en présence de gaz très solubles.
Conditions particulières	
—Nécessité de l'eau	—Se produisent dans l'eau et dans d'autres liquides.
—Empechées par H_2 et par les corps à haute tension de vapeur.	—Non empêchées par H_2, ni pa les corps à haute tension de vapeur.
—Se produisent accompagnées de la sonoluninescence.	—Non accompagnées nécessairement de senoluninescence

On peut donc penser que quoique liées à la cavitation gazeuse, ces deux propriétés font appel à des mécanismes différents. Remarquons tout de suite que l'emploi de l'hydrogène comme gaz dissous ou d'une trace d'ether permet de dissocier les actions chimiques des actions mécaniques. On peut ainsi conserver ces dernières sans être accompagnées des premières. Cette remarque est précieuse lorsqu'il s'agit d'extraire, par désintégration ultrasonore, les substances contenues dans des cellules, des microorganismes ou des virus. Il suffira d' opérer en atmosphère d'hydrogène ou en prèsence d'une trace d'éther pour empécher les actions chimiques et éviter ainsi la dénaturation des composés extraits. Nous avons montré qu'en ce qui concernait l'hydrogène, il suffirait de 10% de ce gaz dans l'atmosphère pour éviter la formation d'eau oxygénée dans l'eau irradiée.

Nous parlerons a ujourd'hui des actions chimiques des ultrasons. Avant d'aller plus loin, examinons rapidement le phénomène dc la cavitation : au moment du passge de l'onde de dépression ultrasonore, il y a déchirement brutal d'un film d'eau et formation de petites cavités au sein même du liquide. La naissance de ces cavités est facilitée par la présence de gaz dissous (germes). Ces bulles de cavitation initialement lenticulaires se transforment en bulles sphériques par la pénétration graduelle de vapeur d'eau et de gaz dissous. Au moment du passage de l'onde de surpression, ces bulles s'affaissent (collapsus) et peuvent donner lieu à

une onde de choc qui explique certaines actions mécaniques des ultrasons. Si la lentille ne s' affaisse pas complètement pendant cette compression, elle peut, pour certains diamètres se mettre à pulser avec la fréquence de l'émetteur. Ces petites bulles peuvent être considérées comme un système mécanique possédant un certain degré de liberté et vibrant radialement dans le champ ultrasonore. Elles sont très petites par à la longueur d'onde des ultrasons. Autrement dit, la pression alternative des ondes agit presque uniformément sur la surface de la bulle et la fait vibrer radialement. Quand les bulles ont une certaine taille, leur vibration devient plus intense : elles sont en résonance avec la fréquence ultransonore.

Les facteurs agissant sur la cavitation auront évidement une réperdussion sur les actions chimiques.

Les principaux sont :

Frequence: Il est difficile d'étudier l'action de ce facteur car il est nécessaire d'opérer à puissance acoustique égale lorsqu'on la fait varier. Elle ne semble pas jouer un rôle important puisqu'il a été montré que depuis les fréquences soniques jusqu'à un mégahertz, on peut décomposer l'iodure de potassium.

Par contre, il est établit qu'à des fréquences élevées (3 MHz) on n'observe aucun phénomène. Ceci s'explique par le fait que la bulle de cavitation n'apparait pas immédiatement. Un temps très court, mais cependant défini est nécessaire. La durée de la phase de dépression pendant laquelle la bulle apparait, diminue avec l'augmentation de la fréquence. Si celle-ci est très grande, la bulle n'a pas le temps de prendre naissance.

Il semble aussi que la fréquence de 300 KHz soit optimale, tout au moins pour la libération de l'iode.

Intensite : Elle a, au contraire, une influence considérable. Les réactions chimiques n'apparaissent qu'après avoir atteint un certain seuil d'énergie à partir duquel commence la cavitation. Ce seuil est pou élevé (0, 3 w/cm^2) dans l'eau contenent des gaz dissous par rapport à la puissance nécessaire pour obtenir une cavitation vapeur (I, 5 w/cm^2).

Le rendement de la réaction est en général proportionnel à l'intensité Maissi-celle-ci devient très grande, l'effet inverse se produit et les effets chimiques diminuent.

Pression : La pression extérieure agit directement sur la formation de la bulle de cavitation. Si elle est supérieure à la pression acoustique développée par l'émetteur d'ultrasons, elle empêche la naissance de la bulle. Si, par contre, elle est inférieure à la pression atmosphérique, elle facilitera cette formation. Mais ectte

action qui paraît être favorable aux actions chemiques est en vérité néfaste, car les gaz dissous sont en moins grande quantité à l'intérieur de la bulle et celle-ci devient moins active. Il ne faut donc pas trop s'écarter de la pression atmosphérique pour observer des actions chimiques.

Il y a cependant en ce qui concerne les surpressions, un équilibre entre la dression acoustique et la pression extérieure. Par exemple, avec une forte énerg ie acoustique, on pourra observer des actions, même avec une surpression.

Temperature : Elle tend à diminuer les phénomènes observés. Ceci s' explique par l'augmentation de la pression partielle de la vapour d'eau dans la bulle de cavitation. On passè ainsi progressivement d'une cavitation gazeuse à une cavitation vapeur, donc à l'absence d'effets chimiques.

Cependant l'expérience montre que l'on obtient une formation d'eau oxygéné par irradiation de l'eau pures, plus importante à 40° qu'à 20°. Au dessus, de cette température, le rendement diminue rapidement.

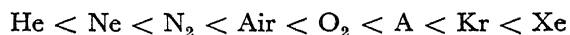
Gaz dissous : Leur nature a une importance capitale. Nous avons déja signalé que l'hydrogéne et les corps à haute tension de vapour inhibaient les actions chimiques.

Par contre, elles apparaissent en présence d'air, d'oxygéne. Ceci paraitrait normal dans l'hypothèse faite au début des recherches sonochimiques quand on pensait que les oxydations observées étaient dues à une "activation" de l'oxygène dissous. Mair elles ont lieu aussi bien en présence d'azote que de gaz rares. Dans ce dernier cas, elles se montrent même plus intenses avec l'argon le krypton, et le xénon.

La sonoluminescence suit la même règle.

Si l'on prend, comme critère des actions chimiques la formation d'eau oxygénée par l'irradiation de l'eau pure, nous avons trouvé que la quantité formée est plus grande en présence de certains gaz rares qu'en présence d'oxygène.

L'ordre du rendement est le suivant:

$$He < Ne < N_2 < Air < O_2 < A < Kr < Xe$$

Quels sont les mécanismes que l'on peut invoquer pour expliquer les réactions sonochimiques ?

Plusieurs faits doivent être soulignée :—l'irradiation doit avoir lieu en présence d'eau—la nécessité de la cavitation gazeuse—la présence de certains gaz dits "actifs"—la simultanéité des actions chimiques et de la sonoluminescence—l'inhibitide ces deux phénomènes par l'hydr ogènes par l'hydrogène, le gaz carbonique et les corps à haute tension de vapenr.

Les premières hypothèses formulées faisaient intervenir "l'activation" de l'oxygène dissous. Cet "oxygène actif" provenant de l'air agirait soit directement, soit par l'intermédiaire de lu formation d'eau oxygénée. Le fait d'obtenir des oxydations en l'absence totale de ce gaz a vite infirmé cette explication.

Il faut imaginer un autre mécnisme. Nous avons été amené à penser, ainsi que d'autres auteurs, que ces effets sont dus à une ionisation de l'eau et que ce sont les fragments du solvant, c'est à dire l'eau, qui seraient responsables des phénomènes observés. Mais quel est le mécanisme primaire de cette ionisation ? Il existe actuellement trois groupes de théories pour expliquer cette décomposition de l'eau.

1. *La theorie des micro-decharges* de Frenkel et Bresler (1940), émise aussi par Harvey (1939) reprise par Natanson (1948) et par nous-mêmes (1949). Cette théorie admet la formation sur les parois de la cavité formée dans le liquide de charges électriques de signe contraire : effet ballo-électrique semblable à l'effet Lenard. La discontinuité qui se forme dans le liquide dont naissance à une cavité lenticulaire, qui se transforme ensuite en bulle sphérique par apport de vapeur d'eau et de gaz dissous. Au moment de la formation de cette discontinuité, les ions présents dans le film liquide (avant sa discontinuité) se répartissant sur les faces internes de la lentille. Il peut y avoir différents modes de répartition. Le calcul montre que la probabilité la plus grande est la répartition d'ions d'un signe sur une des faces de la lentille et de signe opposé sur la face opposée. Il se crée ainsi un champ électrique. Lorsque la bulle grossit et qu'elle est sphérique, le champ électrique à l'intérieur de la bulle, d'après Frenkel, est :

$$E = \frac{4e}{R}\sqrt{(Nd)}$$

d=distance entre les deux faces de la lentille à sa formation

R=rayon de la bulle

N=nombre de molécules dissociées par unité de volume

e=charge de l'électron.

Si l'on prend $N=10^{18}$, $d=5\cdot10^{-8}$ cm (5 Å)
$R=10^{-4}$, on trouve un champ électrique égal à 600 V/cm.

Tant que la distance des parois de la bulle est petite et que le pression est relativement basse (1/50 atmosphére), ce champ est suffisant pour amorcer une décharge entre les parois de la bulle. Il faut remarquer que cette formule n'est applicable qu' à des liquides homogènes ne contenant pas de microbulles de gaz dissous.

Levshin et Rzhevkin et Harvey admettent la même hypothèse pour la formation des champs électriques, mais placent la décharge électrique au moment de l'affaisse

ment de la bulle. Cette décharge dans la bulle de cavitation donne lieu à des particules de haute énergie : molécules excitées ou ionisées, radicaux libres...

2. *La theorie des points chauds :* de Noltingk et Neppiras (1951). Ces auteurs se basant sur les calculs de Reyleigh sur la vitesse de contraction d'une bulle sphérique admettent une compression adiabatique de la cavité. Il y a donc augmentation de température au moment de l'onde de suppression (collapsus de la bulle).

Leur formule :

$$T_0 R_0^{3(\gamma-1)} = T_1 R_1^{3(\gamma-1)}$$

γ=rapport des chaleurs spécifiques du gaz : $\frac{C_p}{C_v}$

T_0=température du gaz au début da la compression

T_1=température du gaz à un moment donné de la compression

R_0=diamètre de le bulle avant la compression

R_1=dtamètre de la bulle à un moment donné de la compression

permet de calculer la température atteinte par compression dans le gaz d'une bulle de cavitation.

Ils arrivent ainsi à des températures de l'ordre de 2000°K et plus. Cette hypothèse ne tient pas compte de l'inhibition de l'affaissement par le gaz, ni la division de la bulle au moment de cet affaissement.

Smith et Rust pensent que lorsque les bulles de cavitation entrent en résonnance le champ ultrasonore (bulles pulsantes), des pressions de l'ordre de 150.000 atmosphères peuvent se ereduire. Griffing en conclue que de hautes températures en résultent.

Les auteurs appliquent aussi ce raisonnement aux bulles palsantes et ont casculé que dans ce cas, si R passe de 20 à 1, la température atteint 10.000°K et la pression de l'onde de choc accompagnant l'affaissement serait de l'ordre de 10^6 atmosphères.

Il faut remarquer que ces ondes de choc observées par plusieurs chercheurs ne suffisent pas à rompre les liaisons chimiques, si l'on considère la très faible compressibilité des liquides. Quelle que soit l'origine de ces temératures élevées, les auteurs de ces hypothèses admettent une dissociation thermique des molécules dans les gaz de la bulle de cavitation.

3. *La theorie mécanico-chimique* de Weyl et Marboe (1949, 1951), D'après ces chercheurs, des ions libres prendraient naissance lorsque les molècules sont dissociées mécaniquement au moment de la formation de la discontinuité dans le liquide.

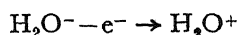
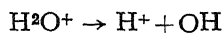
Il faut noter que toutes ces hypothèses s'appliquent aussi aux bulles qui entrent en résonnance avec le champ ultrasonore.

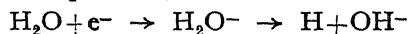
On peut donc admettre que l'acte élémentaire est la fission de la molécule d'eau. Nous pensons que le schéma est le suiavnt :

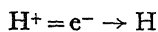
Un électron est éjecté de la molécule d'eau :

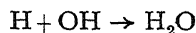
$$H_2O^- - e^- \rightarrow H_2O^+$$

qui se décompose :

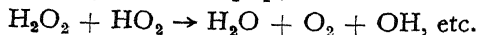
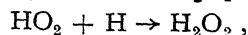
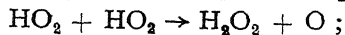
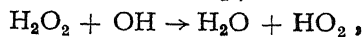
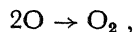
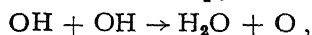
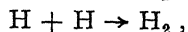
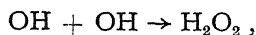
$$H^2O^+ \rightarrow H^+ + OH$$

L'électron peut dans son parcours, s'attacher à une autre molécule d'eau:

$$H_2O + e^- \rightarrow H_2O^- \rightarrow H + OH^-$$

ou à un ion hydrogène :

$$H^+ = e^- \rightarrow H$$

Le calcul montre que l'atome d'hydrogène se forme à une distance assez grande du radical libre OH, ce qui rend la recombinaison :

$$H + OH \rightarrow H_2O$$

peu probable.

Par contre, l'interaction entre les radicaux libres et les atomes individuels est très probable et il peut y avoir formation d'autres composés et de radicaux libres.

$$OH + OH \rightarrow H_2O_2 ,$$
$$H + H \rightarrow H_2 ,$$
$$OH + OH \rightarrow H_2O + O ,$$
$$2O \rightarrow O_2 ,$$
$$H_2O_2 + OH \rightarrow H_2O + HO_2 ,$$
$$HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O ;$$
$$HO_2 + H \rightarrow H_2O_2 ,$$
$$H_2O_2 + HO_2 \rightarrow H_2O + O_2 + OH, \text{ etc.}$$

On peut aussi admettre l'existence d'un super-oxyde H^2O^4 qui a été mis en évidence dans la décomposition themique de l'eau oxygénée.

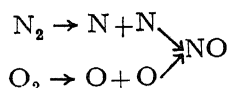
L'existence de ce mécanisme parait confirmée par l'expérience suivante :

En irradiant 50 ml d'eau pure sans traces d'oxygéne on présence d'argon et d'un précipité de $Mn(OH)_2$ qui retient l'oxygène formé, nous avons trouvé après 40 minutes d'irradiation 2, 3 % d'hydrogène dans l'atmosphère d'argon. Ceci prouve l'apparition d'hydrogène moléculaire, donc qu'il y a bien eu décomposition de l'eau.

Ce mécanisme se passe en phase vapeur, à l'intérieur de la bulle de cavitation. Il est comparable à celui des radiations de haute néergie, c'est à dire des radiations ionisantes. La différence résulte dans le fait qu'avec les radiations ionisantes, la dissociation de la molécule se fait en phase liquide

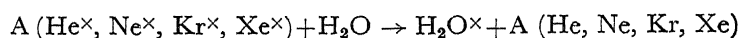
A ce stade tout gaz peut devenir un composant actif participant aux phénomènes d'excitation, d'ionisation, de transfert d'énergie et d'autres processus. L'action des ultrasons sur les substanecs pénétrant dans la cavité est directe.

Par exemple, si l'on est en présence d'azote (cas de l'air dissous) on pourra avoir la réaction suivante :

$$N_2 \rightarrow N + N \searrow NO$$
$$O_2 \rightarrow O + O \nearrow$$

dont le résultat final est la formation d'acides nitreux et nitrique. Il en resulte une acidification du milieu et l'on peut suivre par mesure du pH l'évolution du processus sonochimique comme l'a fait

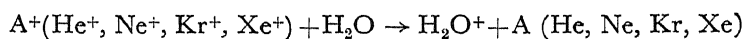
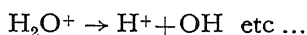
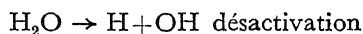
L'introduction de gaz rares dans la cavité peut faciliter les réactions par transfert de charges à des molécules d'eau. Ces gaz mono-atomiques peuvent en effet soit passer à l'état excité soit être ionisés.

En état d'excitation il y aura transfert sur la molécule d'eau qui deviendra excitée et l'on aura :

$$A\ (He^{\times}, Ne^{\times}, Kr^{\times}, Xe^{\times}) + H_2O \rightarrow H_2O^{\times} + A\ (He, Ne, Kr, Xe)$$

S'il y a ionisation on aura pareillement transfert de charge sur la molécule d'eau :

$$A^{+}(He^{+}, Ne^{+}, Kr^{+}, Xe^{+}) + H_2O \rightarrow H_2O^{+} + A\ (He, Ne, Kr, Xe)$$

On aura ensuite :

$$H_2O \rightarrow H + OH \quad \text{désactivation}$$
$$H_2O^{+} \rightarrow H^{+} + OH \quad \text{etc ...}$$

La facilité d'excitation et d'ionisation dépendra évidemment de la nature des gaz rares. Plus les potentiels nécessaires seront bas plus les transferts seront facilités et plus les réactions sonochimiques seront intenses.

C'est ce qu'il résulte d'une série d'expériences dans laquelle nous avons dosé l'eau oxygénée formée par irradiations de l'eau en présence différent gaz rares. Nous avons mesuré en même temps l'intensité de la lumière ultraviolette émise par sonoluminescence. Les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

(ultrasonic frequency 900 kc)

Gas used	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Air	O_2	N_2
Ionization potential of gas, eV	24.58	21.56	15.75	14.0	12.3	—	12.5	15.51
Solubility of gas in water at 20°C	13.8	14.7	37.9	73.0	110.0	29.18	31.6	23.3

Atomic weight	4.0	20.8	39.9	83.8	131.3	—	—	—
$\gamma = C_p/C_V$	1.65	1.64	1.65	1.67	1.67	—	—	—
Brightness of luminescence of water	±		+++	++++	+++++	+	++	±
No. of counts per min (photon counter for ultraviolet region of spectrum)	1	18	64	226	448	—	—	—
Amt. of H_2O_2 formed, 10^{-6} g/ml	1	7	21.5	24.0	27.5	8	13.5	2.5

On voit tout d'abord que la que la quantité d'eau oxygénée formée et l'intensité de la sonoluminescence augmentent dans l'ordre: He, Ne, A, Kr, Xe. Cet ordre suit la diminution des potentiels d'ionisation, ce qui est conforme á la théorie ci-dessus et très favorable à l'hypothèse des microdécharges de Frenkel et de nous-mêmes, De plus, le rendement en eau oxgénée croît avec la solubilité des gaz, ce qui est normal puisque l'on sait que l'intensité de la cavitation est d'autant plus grande qu'il y a de gaz dissous (jusqu' à une certaine limite cependant, comme avec le gaz carbonique).

Il est intéressant de remarquer que le rapport des chaleurs spécifiques n'est pas en relation avec l'eau oxygénée formèe. Par exemple avec l'hélium on obtient 21 fois moins de ce corps qu'avec l'argon qui a le même γ que l'helium. Cela infirme la thèorie des "points chauds" de Noltingk et Neppiras et autres auteurs. En effet s'il s'agissait de phénomènnes thermiques dus à la compression adiabatique de la bulle, les rendements en eau oxygénée devraient être à peu près constants puisque ces gaz ont tous des γ très voisins.

Dans la phase de compression, la bulle s'affaisse. Le radicaux et atomes formés passent dans le milieu environnant ou ils subissent la solvation et réagissent avec les substances dissoutes. En effet, la concentration de ces substance est en général supèrieure à la concentration des particules actives dont la recombinaison est négligeable. Les un différents radicaux et les molécules excitées métastable ont temps de vie supèrieure à la fermeture adiabatique de la bulle et passent donc dans la solution.

On voit donc que les réactions chimiques peuvent avoir lieu :

1°—directement dans la phase gazeuse, c'est-à-dire à l'intérieur de la bulle de cavitation,

2°—à l'interface liquide-gaz, avec les ions, atomes et radicaux formés sur la surface de la bulle,

3°—par passage dans le liquide des particules actives formées dans le gaz. Ce passage se ferait au moment de l'affaissement de la bulle,

4°—par action de l'onde de choc résultant du collapsus de la bulle.

Cet ensemble d'hypothèses permet d'expliquer les phénomènes observés en sonochimie.

(1) la nécessité d'opérer en présence d'eau découle naturellement de ce processus puisque ce sont les radicaux, les ions et les atomes formés à partir de l'eau qui sont responsables de ces actions. C'est pourquoi l'irradiation de liquides purs comme le tétrachlorure de carbone le benzène, etc ... ne donne lieu à aucune réaction.

(2) On comprend l'action des ultrasons sur des molécules que l'eau oxygénée ne peut attaquer : dérivés halogénés des hydrocarbures, composés à doubles liaisons, benzène ...

(3) L'empéchement par l'hydrogène ou par la propre vapeur du liquide s'explique par l'absence de charges électriques au moment de la formation de la cavité. L'analogie avec les expériences de Lénard et Thomson sur l'absence d'éleetrisation par pulvérisation de l'eau dans l'hdrogène ou dans sa propre vapeur est frappante.

(4) L'absence de toutes actions chimiques en présence de gaz carbonique s'interprêtepar le fait que ce gaz trés soluble facilite l'apparition de la cavitation. Il joue le rôle de germes qui abaissent énormément la puissance acoostique nécessaire au déchirement de la lame d'eau. La discontinuité n'est pas assez rapide pour provoquer la formation de charges électriques. Ce raisonnement s'applique aussi aux autres gaz trés solubles (SO_2, NH_3...) et aux corps à haute tension de vapour.

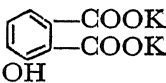
(5) On comprend la non nécessité de l'oxygéne dissous puisque ce sont les fragments du solvant, en l'occurrence l'eau, qui agissent et non l'oxygéne activé. On observera les mêmes phénomènes en présence d'autres gaz, á condition qu'il y ait formation de micro-décharges. Si ces décharges sont facilitées par certains gaz, le rendement des réactions sonochimiques sera augmenté. C'est le cas, notamment, de l'argon, du krypton et du du xénon.

(6) L'existence des micro-étincelles (ou microeffluves) explique la sonoluminescence visible et ultraviolette. C'est pourquoi les règles d'apparition de la sonoluminescence sont les mêmes que celles de la sonochimie. Les deux phonoménes sont liès l' un à l' autre.

Classification des réactions sonochimiques.

Nous ne parlerons pas des réactions qui s'accélérent dans un champ ultrasonore, tels que les réactions d'hydrolyse ou des réactions explosives.

Ce type de réactions peut se produire en l'absence de tout champ ultrasonore.

On peut classer les réactions ne se produisant qu'en présence d'ultrasons en quatre classes :

1°—Les réactions d'oxydo-réduction qui se produisent en phase liquide. Elles ont lieu entre les produits de dissociation des molécules gazeuses (ou des molécules de vapeur introduites dans la cavité) et les substances dissoutes.

2°—Les réactions ayant lieu à l'intérieur de la cavité entre les gaz dissous et la vapeur d'eau. On considère comme gaz dissous aussi bien ceux de l'atmosphére dans laquelle à lieu l'irradiation; que les vapeurs des corps que l'on a ajouté à l'eau, par exemple le benzéne, le tétrochlorure de carbone, etc.

3°—Les réactions en chaîne qui ont lieu en phase liquide. Elles se produisent par addition d'un corps qui donne naissance à des radicaux libres dans l'atmosphère gazeuse de la bulle (en général du brome). Ces radicaux libres amorçent des réations en chaîne qui se propagent avec les substances dissoutes.

4°—Les réactions avec participation de macromolécules. Ce sont des réactions de polymérisation où interviennent des radicaux libres.

Les dépolymérisations peuvent rentrer à la rigueur dans cette classiflcation, mais avec la diffèrence essentielle quelles sont provoquées par les actions mécaniques et non pas par des actes chimiques.

Substances contenues dans la solution soumise aux ultrasons	Dépendance de la vitesse des gaz présents (qualitativement dans l'ordre décroissant)	Produits de base de la rèaction après l'action des ultrasons
I.—Réactions d'oxydo-réduction		
H_2O	$Xe>Kr>Ar>O_2>air>Ne>N_2>He$	H_2O_2
	$O_2>Ar$	H_2O_2
	$(O_2+Ar)>Ar>O_2$	H_2O_2
	air	H_2
$KI+H_2O$	$air\gg Ar\gg He$	I_2
	$air>O_2>N_2\gg He$	I_2
$KI+CCl_4+H_2O$	$O_2>air>He>N_2$	I_2

$FeSO_4+1, 1N\ H_2SO_4$	$O_2>Ar\gg He$	Fe_3^+
$H_3PO_3+H_2O$	$O_2>Ar$	H_3PO_4
$Na_3AsO_3+H_2O$	$O_2\approx Ar$	Na_3AsO_4
I_2+H_2O	seulement H_2*	I^-
	$(Ar+H_2)>H_2\gg Ar$*	I^-
$KMnO_4+H_2O$	$H_2>$air	MnO_2
OsO_4+H_2O	H_2	OsO_2
CS_2+H_2O	air	S, H_2S
$CH_3-CHNH_2-COOH+H_2O$	Ar>He>air	HCHO, NH_3
$CH_2Cl_2+H_2O$	$Ar>air>N_2>He$	$C_{10}H_7O_3Cl$(?)**
$C_6H_4(COOK)_2+H_2O$	air	$HO-C_6H_3(COOK)_2$
$C_6H_5-COOH+H_2O$	air	HOC_6H_4COOH (o m p)
$HgCl_2+C_2O_4^{2-}+H_2O$	air	Hg_2Cl_2
$CH_3COOH+H_2O$	(N_2+H_2)	H_2N-CH_2-COOH
$K_3[Fe(C_2O_4)_3]+\alpha\alpha'Dp+H_2O$	$O_2>Ar>He>N_2>H_2$	$[FeDp_3]^{2+}+CO_2$
$[Fe\ Dp_3]\ Cl_3+H_2O$	$O_2>Ar>He>N_2>H_2$	$[FeDp_3]^{2+}$
$ClCH_2COOH+H_2O$	$O_2>Ar>He>N_2\gg H_2$	Cl^-

Explications des tableaux

*Dans une atmosphére de gaz inerte et de O_2, il n'y a aucune réaction

**La substance n'est pas entièrement identifiée.

****Dans une atmosphére de O_2, la réaction n'avance pratiquement pas.

*****Dans une atmosphére de H_2, la réaction n'a pas lieu.

TABLEAUX I, II, III, IV Margulis, M.A., Zh. Fizicheski Khimii, 1969, **43**, n°8, 1935-1939

II.—Réactions des gaz dissous, de l'eau et des substances ayant une grande élasticité de vapeur (dans la bulle de cavitation)

Substances contenues dans la solution soumise aux ultrasons	Dépendance de la vitesse de réaction des gaz présents (qualitativement dans l'ordre décroissant)	Produits de base de la réaction aprés l'action des ultrasons
O_2	—	O_3
N_2+O_2	—	HNO_2; HNO_3

N_2+H_2	—	NH_3
N_2	—	NH_3(peu)
$CO+H_2+H_2$	—	HCN, $HCHO$, NH_3
$CO+H_2$	—	$HCHO$
CH_4+N_2	—	HCN, H_2
CCl_4+H_2O	—	Cl_2

III.—Réactions en chaînes

$CH—COOH \parallel CH—COOH$ $+Br_2+H_2O$	$Ar>He>H_2>N_2\gg O_2$*	$HC—COOH$ \\ $HOOC—CH$
$CH—COOH \parallel CH—COOH$ $+RBr+H_2O$	$Ar>O_2>air\gg H_2$*****	$HC—COOH$ \\ $HOOC—CH$
$CH—COOCH_3 \parallel CH—COOCH_3$ $+Br_2$ (RBr) $+H_2O$	air	$HC-COOCH_3$ \\ $H_3COOC—CH$

IV.—Réactions avec des macromolécules

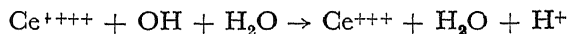
Polystyrol$+C_6H_6$	air > solution dégazéifiée	Dépolymérisation
Polystyrol$+C_6H_6$	$air>O_2>H_2>Ar>NH_2>CO_2>SO_2$	Dépolymérisation
Polystyrol+styrol$+C_6H_6$	air	Polymérisation
Polystyrol+styrol$+H_2O$ (émulsion)	air	Polymérisation
Styrol (ou styrol$+C_6H$)	air	Pas de polymérisation
Acide métacry lique$+H_2O$	$N_2\gg$ air	Polymérisation
	Solution dégazéifiée	Pas de polymérisation
Acrylamide$+H_2O$	Ar, N_2, H_2, solution	Polymérisation
	dégazéfiée O_2	Pas de polymérisation

Les actions chimiques des ultrasons ont été rapprochées de celles que l'on observe avec les radiations ionisantes. Le mécanisme primaire semble le même: formation deradicaux libres. Les travaux effectués sur les ultrasons montrent que leurs actions ce manifestent surtout par des oxydations et pratiquement jamais par des réductions, même si l'on opère en absence d'oxygène. Le molécule H_2 formée dans la réaction (2) est pratiquement dépourvue de tout pouvoir réducteur et la seule réaction possible de rétablir celui-ci serait :

$$H_2 + OH = H_2O + H$$

Si l'on examine de plus près les analogies avec les radiations ionisantes, on s'aperçoit que le comportement des ultrasons se rapproche de celui des rayons α. Avec ces derniers, les réductions sont aussi plus rares que les oxydations, alors qu'avec les rayons X cette difference est bien moins accentuée. De même, la production d'eau oxygénée en absence d'oxygène est nulle avec les rayons X, mais importante pour les rayons α et les ultrasons. Inversement, la décomposition de l'eau oxygénée s'observe avec les rayons X mais est trés lente avec les rayons α et nulle avec les ultrasons.

Ces faits conduisent à penser qu'en soumettant aux ultrasons ceux des oxydants dont la réduction par les rayons α est possible, on observerait des effets analogues. Cette prévison a été vérifiée avec $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$ et $Ce(SO_4)_2$. On pourrait penser que ces réductions sont dues à l'eau oxygénée mais par exemple, le rendement mesuré dans le cas de Ce^{IV} et de Ce^{VI} est bien supérieur à celui auquol on devrait s'attendre d'après la formation d'eau oxygénée. Ce résultat est dû aux radicaux OH, HO_2 qui peuvent se comportent vis à vis des oxydants comme des réducteurs :

$$Ce^{++++} + OH + H_2O \rightarrow Ce^{+++} + H_2O + H^+$$

Comme pour les rayons α, les actions réductrices des ultrasons ne s'observent que sur des oxydants appartment à un couple d'oxydoréduction à potentiel électrochimique élevé pour lesquels les réactions du type ci-dessus sont probables.

Puisque l'on admet que l'action des ultrasons, comme celle des rayons α s'effectuent par l'intermédiaire des fragments du solvant, on est conduit á admettre que, comme pour les rayons α, la distribution spatiale de ceux-ci est favorable à leur combinaison. Une telle distribution est vraisemblable d'après la théorie des microdécharges. Comme on l'a vu plus haut, les décharges à travers les cavités conduisent à de fortes densités d'ions et d'électrons de faible énergie, donc de faibles parcours et les radicaux formés à partir des ions du solvant se concentrent autour de ces cavités: concentration favorable aux combinaisons qui donnent naissance à: H_2O_2, HO_2, O.

L'analogie avec les radiations ionisantes va encore plus loin : on sait qu'après l'irradiation par des radiations ionisantes de certaines des solutions aérées, on observe un "effect prolongé". Par exemple de l'oxydation du sulfate ferreux en sulfate ferrique (en solution diluée) se continue après l'arrêt de l'irradiation. C'est aussi le cas de l'oxydation d'un grand nombre de substances organiques telles que la tyrosine, l'acide gallique, la phényalanine, etc. On attribue l'évolution secondaire du sulfate ferreux à l'action lente de l'eau oxygénée. La réaction entre le sulfate

ferreux et l'eau oxygénée, aux faibles concentrations, ne serait plus immédiate et elle se prolongerait après l'arrêt de l'irradiation. Dans le cas des solutions organiques, on admet qu'au vours de l'irradiation il se forme des peroxydes et des peracides organiques qui sont responsables des réactions lentes observées postérieurement.

Des expériences récentes ont montré que ces phénomènes se retrouvent avec l'irradiation ultrasonore. C'est ainsi que le potentiel d'oxydo-réduction d'un mélange de solutions SO_4 Fe/$(SO_4)_3$ Fe_2 continue à évoluer pendant plusieurs heures après l'arrêt des ultrasons. La densité optique d'une solution de tyrosine qui augmente pendant l'action des ultrasons (la tyrosine brunit, preuve de son oxydation) croît encore après cessation de l'irradiation. Il en est de même avec des solutions d'adrénaline, de phénylalanine, d'acide gallique. Des solutions de protéines subissent le méme sort.

D'autre part, l'addition de certaines substances à des solutions soumises aux radiations ionisantes peut diminuer considérablement l'action de celles-ci. Quand deux ou plusieurs substances en solution sont capables de réagir avec les radicaux oxydants, elles vont prendre part chacune à la réaction. Il y a une compétition dont l'issue dépend du nombre relatif des molécules de chaque composé et de l'affinité spécifique de chacun d'eux à réagir avec les radicaux. Si en particulier, une des substances a une affinité bien plus grande que l'autre pour ces radicaux, elle exercera un véritable "effect protecteur" contre le rayonnement pour le second corps.

En continuant l'analogie ees ultrasons avec les radiations ionisantes, il était logique d'admettre que l'on pourrait mettre aussi en évidence des effets de protection. L'expérience nous l'a prouvé. C'est ainsi qu'en soumettant aux ultrasons une solution d'iodure de potassium, nous l'avons protégée, c'est à dire que nous n'avons pas observé de dégagements d'iode en y ajoutant de petites quantités des substantes : cystéine, acide ascorbique, phénol, pyragallol, acide gallique, pyridine, benzène, toluène.

Parallèlement, nous avons empêché la décomposition du tétrachlorure de carbone par le tryptophane. On pourrait citer d'autres exemples.

En conclusion, les analogies frappantes qui existent entre les modes d'action des ultrasons et celles des rayons α nous amènent à voir souun jour nouveau les actions chimiques des ultrasons. En se servant des données déjà acquises en radiochimie, il est possible dès maintenant de prévoir, dans la plupart des cas, comment se déroulera la réaction provoquée par l'irradiation ultrasonore suivant les circonstances dans lesquelles elle est opérée. L'emploi de plus en plus répandu des ultrasons dans les domaines biologiques et thérapeutiques m'a semblé une raison suffisante d'essayer, bien incomplètement d'ailleurs, d'entrevoir le problème sous cet angle et d'en faire grossièrement le point.

Vijnana Parishad Anusandhan Patrika
Vol. 15, No. 1, January 1972, Pages 21-29

बहुविद्युत् अपघट्यों की रुद्धोष्म संपीड्यता

पी० रायचौधरी
राष्ट्रीय रसायन प्रयोगशाला, पूना

[प्राप्त—जनवरी 1, 1971]

सारांश

विलयनों के लक्षणों का अध्ययन करने के लिये पराश्राव्यिकी एक सशक्त साधन है और इससे आयनों की कूलामीय अन्तरअभिक्रियाओं तथा उनकी वियोजन क्रियाविधि की महत्वपूर्ण जानकारी प्राप्त होती है। रैखिक बहुविद्युत् अपघट्यों में वैद्युत अपघटनी तथा शृंखला आणविक गुणधर्म समान रूप से प्राप्त होते हैं अतः यह आशा की जानी चाहिए कि इन विलयनों के संपीड्यता मापनों से रोचक परिणाम प्राप्त होंगे।

यह देखा गया कि पालीमेथैक्रिलिक अम्ल तथा इसके आंशिकतः अथवा पूर्णतया उदासीन सोडियम लवण विलयनों में अणुओं का आकार तनूकरण के साथ काफी बढ़ गया लेकिन शृंखला की इस लम्बायमानता से संपीड्यता आँकड़ों में कोई सार्थक परिवर्तन नहीं हुये। फिर भी, मुक्त विपक्षी आयनों के विलायकन तथा विलयन में उनकी सान्द्रता से संपीड्यता पर काफी प्रभाव पड़ा। इसकी पुष्टि पालीवाइनिल पिरिडीन के चतुष्क यौगिक अर्थात् 4-वाइनिल—*N*—*n*—ब्यूटिल पिरिडीनियम ब्रोमाइड के अध्ययन से की गई। समग्र सान्द्रता परास में (0·1-2·0 ग्राम/डेसीलीटर) इस चतुष्क यौगिक का आभासी मोलल आयतन ΦV_2 तथा संपीड्यता, ΦK_2, स्थिर बने रहे क्योंकि वियोजन के उपरान्त बने हुये मुक्त विपक्षी आयन (Br^- आयन) विलायकित नहीं हुये और संपीड्यता परिणामों में उनका कोई सार्थक योगदान नहीं हुआ। यह कहा जा सकता है कि आवेशित बहुलकीय शृंखला के लक्षण श्यानता तथा रुद्धोष्म संपीड्यता मानों में प्रेक्षणीय विलक्षणताओं के लिए उत्तरदायी हैं। श्यानता सम्बन्धी प्रभाव शृंखला के प्रसरण में परिवर्तन के फलस्वरूप तथा संपीड्यता मान विपक्षी आयनों में परिवर्तन तथा विलयन में उन आयनों के प्रभावशाली विलायकन के कारण है।

Abstract

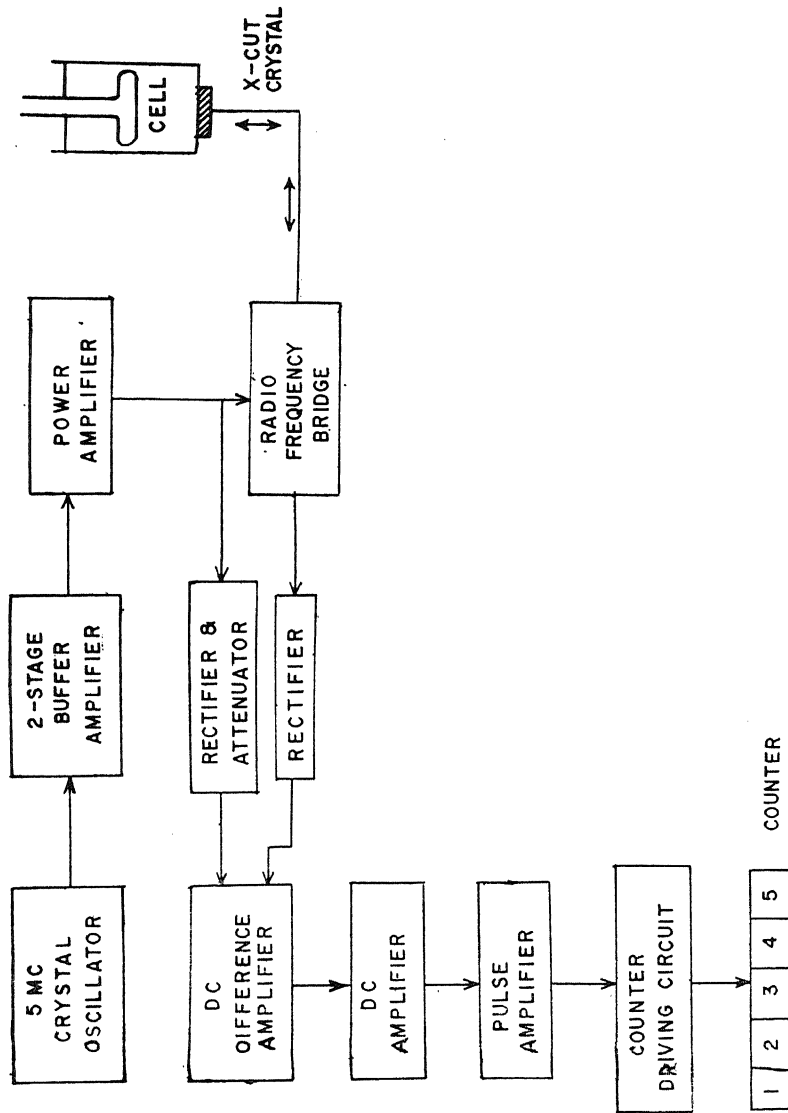
Adiabatic Compressibility of Polyelectrolytes. *By* P. Roy-Chowdhury, National Chemical Laboratory, Poona.

Ultrasonics provide a powerful tool for studying the characteristics of solutions and give valuable information concerning the coulombic interaction of ions and their

dissociation mechanism. Since linear polyelectrolytes possess both electrolytic as well as chain molecular properties, compressibility measurements for these solutions are expected to give interesting results.

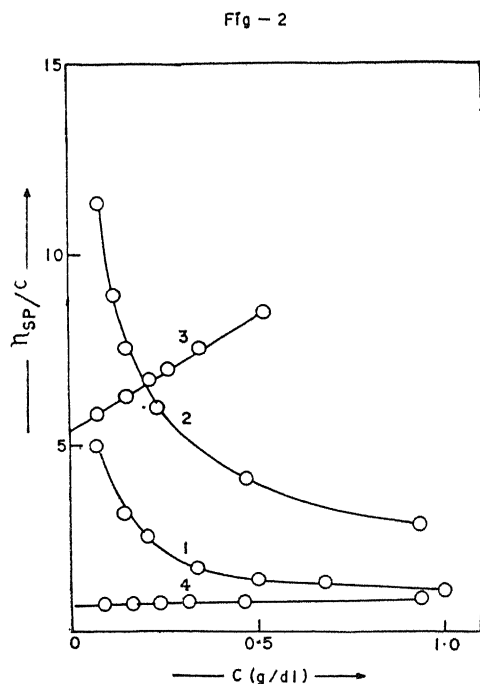
It was observed that in polymethacrylic acid and in its partially or fully neutralized sodium salt solutions, the size of the molecules increased greatly upon dilution, but this chain elongation made no significant changes in the compressibility data. However, the compressibilty was found to be influenced appreciably by solvation of free counter ions and their concentration in solution. Further proof of this point was found in the study of a quarternary oompound of polyvinyl pyridine i,e., 4-vinyl *N-n* butyl pyridinium bromide. The apparent molal volume, ΦV_2, and compressibility, ΦK_2, of this quarternary compound were constant throughout the entire concentration range (0·1-2·0 gm/dl), as the free counter ions (Br^- ions) formed on dissociation were not solvated and made no significant contribution to the compressibility results. It may be said that the characteristics of the charged polymeric chain are responsible for the peculiar behaviour observed in viscosity and adiabatic compressibility data. The former is due to change of chain expansion whereas the latter is due to variation of counter ions and their effective solvation in solution.

रैखिक बहुविद्युत अपघट्यों में वैद्युत अपघटनी गुणधर्मों के साथ साथ शृंखल आणविक गुणधर्म भी पाये जाते हैं और वे जलीय विलयन में विचित्र लक्षण प्रदर्शित करते हैं। कुण्डलीबद्ध बहुलक अणु खुल कर इसलिये प्रसरित होता है क्योंकि शृंखला में समान आवेशित समूहों के मध्य पारस्परिक विकर्षण होता है। इस प्रसरण की मात्रा विकर्षी बल तथा बहुलक शृंखला के लक्षण पर आश्रित होती है जो श्यानता, वैद्युतमापी अनुमापन, प्रकाश विकीर्णन, परासरणी दाब तथा अन्य मापनों के समय प्रकट होते हैं। चूंकि पराश्राव्यिकी विलयनों के लक्षणों तथा कूलामीय आकर्षण की प्रकृति जानने के लिये सशक्त माध्यम है अतः विलयन में रुद्धोष्म संपीड्यता के मापनों से रोचक परिणामों की आशा की जा सकती है।

पराश्राव्यिकी द्वारा बहु-विद्युत अपघट्यों के गुणधर्मों के अध्ययन की दिशा में प्रथम चरण है द्रव माध्यम में श्यानता का ज्ञात किया जाना। विलयन में पराश्रव्य वेग मापन की मुख्य महत्ता इस तथ्य में निहित है कि इससे रुद्धोष्म संपीड्यता ज्ञात की जा सकती है जिससे सान्द्रता तथा संपीड्यता के मध्य सम्बन्ध प्राप्त हो जाता है। संपीड्यता की परिभाषा आयतन dv की प्रति इकाई में होने वाले दाब वृद्धि dp के रूप में की जाती है। यदि आयतन v हो तो $\beta s = -1/v \, (dv/dp)_T$ द्रव माध्यम में दाब परिवर्तन इतनी तेजी से होते हैं (प्रति सेकंड 20 हजार से लेकर कई लाख गुना) कि पार्श्ववर्ती माध्यम में ऊष्मा का अन्तः या बहिः प्रवाह असम्भव हो जाता है और रुद्धोष्म विधि से ही संपीडन होता है। तनु विलयनों में बहुविद्युत अपघट्यों की रुद्धोष्म संपीड्यता का मापन इसलिए सम्भव हो सका है क्योंकि हमने एक अत्यन्त सुग्राही पराश्रव्य व्यतिकरणमापी तैयार कर लिया है। विलायक तथा विलयन के मध्य रुद्धोष्म संपीड्यता का अन्तर काफी कम होता है अतः जब तक अत्यन्त सुग्राही यंत्र का उपयोग न किया जाय, तब तक तनु क्षेत्र में होने वाले ऐसे नगण्य अन्तर को माप सकना सम्भव नहीं है।

चित्र 1 : पराश्रव्य व्यतिकरण-मापी का आरेख

चित्र 1 में व्यतिकरण मापी का आरेख दिया हुआ है। इस उपकरण का आधारभूत सिद्धान्त है एक क्रिस्टल तथा एक परावर्तक के मध्य किसी सेल में स्थिर तरंग को उत्पन्न करना जिसमें तरंग को तरंग-दैर्ध्य के अनुसार बदलने और मापने की व्यवस्था होती है। क्रिस्टल से विस्तृत ध्वनि तरंगें परावर्तक-पृष्ठ से परावर्तित होती हैं और जब पृष्ठ कला से 180° बाहर होता है तो क्रिस्टल पर होने वाला क्षोभण निश्चित रूप से शून्य हो जाता है। इससे उस परिपथ की प्रतिबाधा में पर्याप्त अन्तर आता है जिसमें क्रिस्टल लगा हुआ रहता है। ऐसी स्थिति उतनी ही बार उत्पन्न होगी जितनी बार परावर्तक को अर्ध-तरंग-दैर्ध्य दूरी तक हटाया जावेगा। वेग का अभिकलन आवृति और तरंगदैर्ध्य के गुणनफल के रूप में ($u=n\lambda$) किया जाता है।

इस उपकरण में द्रव को निष्कलंक इस्पात सेल में (चित्र 2) रखा जाता है और समतल परावर्तक को सीसे की पेंच के द्वारा तब तक ऊपर और नीचे हटाया जाता है जब तक स्थिर तरंग की स्थिति प्राप्त नहीं हो लेती। परावर्तक की स्थिति सूक्ष्मदर्शी तथा सूक्ष्ममापी अक्षिखण्ड के द्वारा 100 मिमी० परिमाप में जिसमें 0·1 मिमी० पर अंशांकन होते हैं ±1 माइक्रान की शुद्धि तक ज्ञात की जाती है।

यह इलेक्ट्रानिक परिपथ इतना संवेदनशील है कि यदि परावर्तक अनुनाद विन्दु से ±1 माइक्रान दूरी तक भी हटे तो उसका अभिज्ञान हो जाता है (चित्र 1)। इस इलेक्ट्रानिक परिपथ में एक 'रेडियो फ्रीक्रेंसी ब्रिज' होता है जिसकी तीन भुजाओं में संतुलित प्रतिरोधक रहते हैं और चौथी भुजा में स्वयं सेल रहता है। सेल में परावर्तक के गति करने से इस भुजा की प्रतिबाधा परिवर्तित होती है और दूरगत संतुलित संकेत की तुलना उस परिशुद्ध एवं क्षीणित ब्रिज से प्राप्त संकेत से की जाती है जो डी०सी० प्रबन्धक द्वारा संतुलित रहता है। ज्यों ही परावर्तक निस्पन्दनीय अवस्थाओं को पार करता है, वैसे ही प्रवर्धक के प्लेट-परिपथ में स्पंदन होता है और निस्पंदों की गणना चुम्बकीय गणक द्वारा कर ली जाती है। दोलक परिपथ के स्थायित्व लक्षणों के कारण +0·001% (100 अंश प्रति 1 लाख अंश) की सीमा में आवृति का परिवर्तन होता है जिसके कारण पूरे प्रयोग भर 5 Mc/s की स्थिर आवृति

चित्र 2: सान्द्रता के फलन रूप में प्रह्रासित श्यानता के आलेख

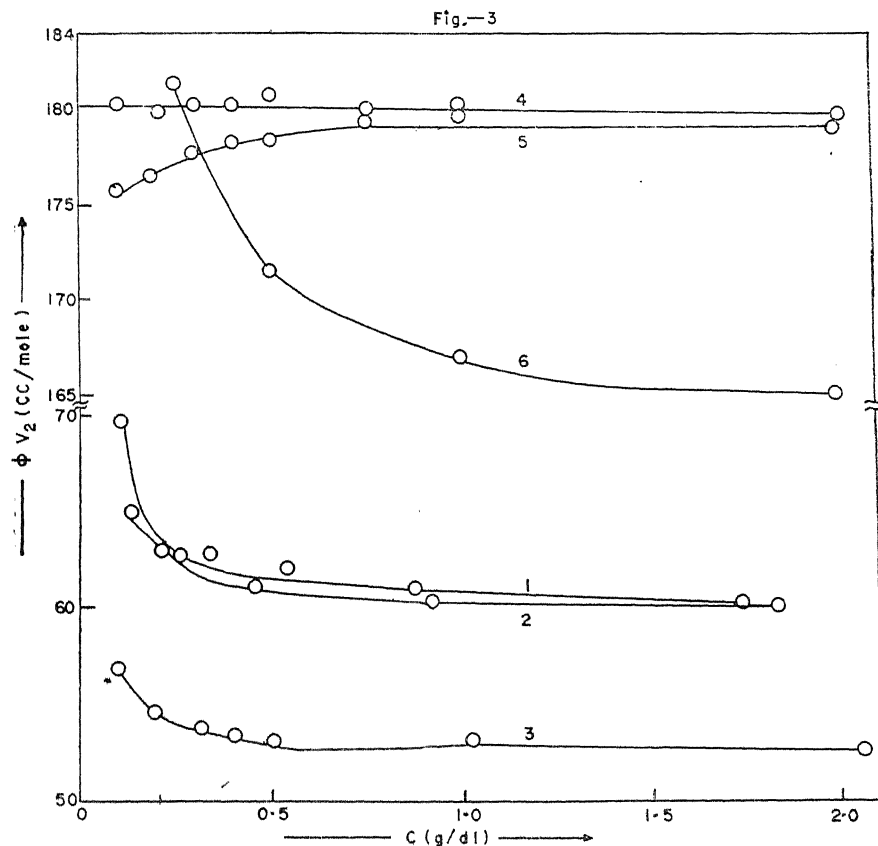
(1) पाली-मेथैक्रिलिक अम्ल

(2) पाली-सोडियम मेथैक्रिलेट, $\alpha=0{\cdot}05$

(3) बहुसोडियममेथैक्रिलेट $\alpha=1, 0{\cdot}1\,M$NaCl विलयन में

(4) पाली-मेथैक्रिलिक अम्ल, 0.1M ऐसीटिक अम्ल में विलयन

प्राप्त होती है। इस उपकरण द्वारा एक ही विलयन के लिये ज्ञात किये गये किन्हीं दो ध्वनि वेगों में 0·05m/s से अधिक का अन्तर नहीं पाया गया।

विलयनों की रुद्धोष्म संपीड्यता, β_s, विलय के आभासी मोलल आयतन, ΦV_2 तथा विलय की आभासी मोलता संपीड्यता, ΦK_2 को आगे दिये गये प्रकार से अभिकलित किया गया है—

चित्र 3 : सान्द्रता के फलन रूप में आभासी मोलल आयतन के आलेख

(1) पाली-मेथैक्रिलिक अम्ल (2) पाली-सोडियम मेथैक्रिलेट, α=0.05

(3) पाली-सोडियम मेथैक्रिलेट, α=1

(4) पाली-4-वाइनिल *N-n*-ब्यूटिल पिरिडीनियम ब्रोमाइड

(5) पाली-4-वाइनिल *N-n* ब्यूटिल पिरिडीनियम ब्रोमाइड, 0.1*M* KBr विलयन में

(6) पाली-4-वाइनिल *N—n* ब्यूटिल पिरिडीनियम ब्रोमाइड 1.0 *M* KBr विलयन में

$$\beta_s = \frac{1}{(u^2 d)}$$

$$\Phi V_2 = \frac{M_2}{d_1}\left[\frac{1-100}{C(d-d_1)}\right]$$

$$\Phi K_2 = M_2\beta_1\left[\frac{100}{C}\left(\frac{\beta}{\beta_1}-\frac{d}{d_1}\right)+\frac{1}{d_1}\right]$$

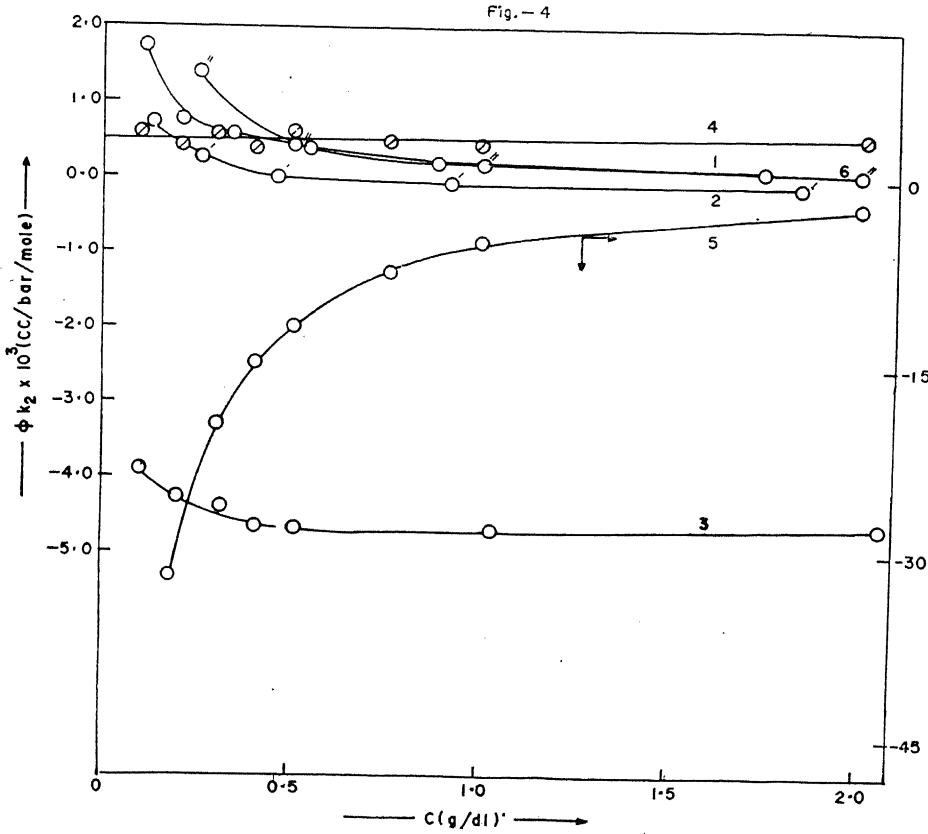
जहाँ d, d_1, β तथा β_1, क्रमश: विलयन तथा विलायक के घनत्व तथा संपीड्यतायें हैं, M_2 बहुलक आवर्तक इकाई का अणुभार है, तथा C सान्द्रता है जो ग्रा०/100 मिली० में व्यक्त है (विलय का आभासी मोलल आयतन उस विलयन की मात्रा में से जिसमें 1 मोल विलय हो, विलायक का आयतन घटाकर ज्ञात किया जाता है)।

प्रत्येक विलयन का घनत्व ज्ञात करने के लिये तीन मापनों का औसत लिया गया। ये मापन 30 मिली० ओसवाल्ड प्रकार के पिक्नोमीटरों द्वारा 25° सें० पर किये गये। ये मापन ±0·00002 (2 अंश प्रति लाख अंश) या इससे भी अधिक की शुद्धि के साथ किये जा सके हैं। समस्त भारों को निर्वात मानक में परिवर्तित कर लिया गया।

चित्र 3 में पालीमेथैक्रिलिक अम्ल तथा इसके आंशिकतः और पूर्णतया उदासीन सोडियम लवण विलयनों $(\ldots-CH_2-\underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{C}}(CH_3)-CH_2-\underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{C_1}}-(CH_3)-)$ के श्यानता आचरण प्रदर्शित है।

उच्चतर सान्द्रणों पर यह देखा जाता है कि बहुविद्युत अपघट्य की प्रह्रासित श्यानता सान्द्रण पर आश्रित है किन्तु अत्यन्त तनु आयनीय सान्द्रणों पर विचित्र वक्र-आकृतियाँ प्राप्त होती हैं। सान्द्रता में वृद्धि के साथ प्रह्रासित श्यानता में अपसामान्य कमी की विवेचना यह कह कर की जा सकती है कि विपक्षी आयनों के व्यतिकरण प्रभावों के साथ ही शृंखला का कुण्डलीकरण हो रहा होगा। विलयन जितना ही तनु होगा, उतना ही कम विपक्षी आयन शृंखला के आवेशित खंडों के विकर्षी प्रभाव से व्यतिकरण करेंगे और अणु उतनी ही तीव्रता से सम्प्रसार करेंगे। लवण की उच्च अथवा मध्यम सान्द्रता की उपस्थिति में (यहाँ पर वियोजन को संदमित करने के लिये पॉलीअम्ल के साथ 0·1 M HAC तथा पालीसोडियम मेथिल ऐक्रिलेट ($\alpha=1$) के साथ 0·1M NaCl व्यवहृत किये गये हैं) बहुविद्युत अपघट्य सामान्य रूप से सान्द्रता के अनुसार प्रह्रासित श्यानता दिखाता है क्योंकि बहुऋणायन का वियोजन संदमित होता है और तनु क्षेत्र में शृंखलाओं का किंचित भी सम्प्रसारण नहीं होता।

चित्र 4 में एक ही पालीमेथिल ऐक्रिलिक अम्ल तथा उसके सोडियम लवण विलयनों के लिए क्रमशः आभासी मोलल आयतन का सान्द्रता पर तथा विलय की आभासी मोलल संपीड्यताओं का प्रभाव विलयनों की सान्द्रता के साथ अंकित है। यह देखा जा सकता है कि पालीमेथिल ऐक्रिलिक अम्ल तथा विभिन्न उदासीनीकरणों पर प्राप्त ($\alpha=\frac{1}{20}, \frac{1}{4}, 1$) इसके तीन उत्पादों के वक्रों के सामान्य रूप लगभग एक से होते हैं। श्यानता वक्रों से सर्वथा भिन्न, यहाँ पर ΦV_2 तथा ΦK_2 के मान तनु क्षेत्र में उदासीनीकरण की मात्रा में वृद्धि के साथ समानुपाततः परिवर्तित नहीं हुए (घटे नहीं)। यहाँ यह देखा जाता है कि विपक्षी-आयनों की संख्या तथा उनकी प्रकृति का प्रभाव बहुलक अणु के रूप तथा सान्द्रता पर न पड़कर संपीड्यता आँकड़ों पर अधिक पड़ता है।

अत्यन्त तनु क्षेत्र में $V\Phi_2$ तथा ΦK_2 तेजी से घटते हैं और फिर मन्द होकर अन्त में अपेक्षतया उच्चतर सान्द्रताओं पर स्थिर मान प्राप्त कर लेते हैं। इसकी विवेचना इस तथ्य को ध्यान में रख कर

चित्र 4 : सान्द्रता के फलन रूप में आभासी मोलल संपीड्यता के आलेख

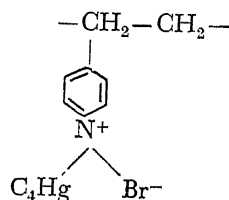
(1) पाली-मेथैक्रिलिक अम्ल (2) पाली सोडियम-मेथैक्रिलेट, $\alpha=0.05$ (3) पालीसोडियम मेथैक्रिलेट, $\alpha=1$

(4) पाली-4-वाइनिल N—n— ब्यूटिल पिरिडीनियम ब्रोमाइड

(5) पाली-4-वाइनिल N—n ब्यूटिल पिरिडीनियम 0·1 KBr विलयन में 6 पाली 4 वाइनिल N—n ब्यूटिल पिरिडीनियम ब्रोमाइड, 1.0 M KBr विलयन में

की जा सकती है कि तनु क्षेत्र में, बहुलक अपनी पार्श्व श्रृंखला में स्थित समान आवेशों के कूलामीय विकर्षण के कारण सम्प्रसारित हो जाता है अतः इसके चारों ओर जल के गुच्छ निर्मित होते हैं और मुक्त विपक्षी-आयन विलायकित होते हैं जिससे ΦV_2 तथा ΦK_2 मान घट जाते हैं। तनु क्षेत्र में सान्द्रता के अनुपात में मुक्त विपक्षीआयनों की संख्या बढ़ती है जिससे ΦV_2 मानों में तब तक समानुपातिक ह्रास होता रहता है जब तक सान्द्रता एक निश्चित अवस्था को प्राप्त नहीं कर लेती जिसके ऊपर आयनों का तथाकथित संघनन होता

है और उच्चतर सान्द्रताओं पर मुक्त विपक्षी आयनों की संख्या और अधिक नहीं बढ़ती। फिर भी, ज्यों ज्यों उदासीनीकरण की मात्रा बढ़ाई जाती है विपक्षीआयनों की वियोजन मात्रा भी तदनुसार बढ़ती जाती है जिससे ΦV_2 मानों में समानुपातिक ह्रास आता है। शत प्रतिशत् बहुअम्ल विलयन का वियोजन प्रायः सम्पूर्ण होता है जिससे ΦV_2 में अधिकतम ह्रास देखा जाता है। $0{\cdot}1 M$ NaCl विलयन की उपस्थिति में वियोजन का कुछ-कुछ संदमन होता है जिसके फलस्वरूप ΦV_2 तथा ΦK_2 के मान उच्चतर सान्द्रता क्षेत्र में कुछ-कुछ बढ़ जाते हैं।

एक अन्य बहुविद्युत अपघट्य, जिसका अध्ययन किया गया है, पाली-4-वाइनिल-N-n ब्यूटिल पिरिडीनियम ब्रोमाइड है जो पालीवाइनिल पिरिडीन का चतुष्क उत्पाद है

इसकी श्यानता के अध्ययनों से ऐसा ही बहुविद्युत अपघटनी आचरण देखा जाता है अर्थात् तनूकरण के फलस्वरूप प्रह्रासित श्यानता में अपसामान्य वृद्धि देखी जाती है। चित्र 3 तथा 4 में क्रमश: आभासी मोलल आयतन की सान्द्रता पर तथा आभासी मोलल संपीड्यता की चतुष्क पालीवाइनिल पिरिडीन की सान्द्रता पर निर्भरता अंकित है। सबसे रोचक तथ्य यह है कि जलीय विलयन में ΦV_2 तथा ΦK_2 के मान समग्र सान्द्रता-परास (0·1-2·0 ग्राम/डेसीली० वक्र सं० 1) में स्थिर रहे। तनु क्षेत्र में विपक्षी-आयनों का वियोजन वहुत कुछ पूर्ण होता है लेकिन इन विपक्षी आयनों के विलायकित न होने के कारण (Br^--आयन) अधिक संख्या में होने पर भी संपीड्यता में कोई सार्थक परिवर्तन नहीं आता।

अधिक KBr ($1{\cdot}0M$) की उपस्थिति में बहु-विद्युत अपघट्य की सान्द्रता बढ़ाने पर ΦV_2 तथा ΦK_2 मानों में तीक्ष्ण ह्रास देखा जाता है और अपेक्षतया उच्च सान्द्रता पर ये स्थिर हो जाते हैं (वक्र 3)। इसकी विवेचना इस प्रकार की जा सकती है कि ब्रोमाइड आयनों तथा बहुधनायन के मध्य आवेश स्थानान्तरण-जटिल बनता है जिससे ब्रोमाइड आयनों की समतुल्य से अधिक संख्या बंधित हो जाती है और उसी की तुल्य मात्रा में K^+ आयन मुक्त होते हैं जो विलायकित रहते हैं जिससे आभासी मोलल आयतन तथा संपीड्यताओं में ह्रास होता है। स्ट्रास ने अपने वैद्युतकण संचरण प्रयोगों में इस चतुष्क बहुलक के साथ ऐसा ही आचरण KBr की अधिकता में प्राप्त किया। इससे बहुआयन ऋणात्मकतः आवेशित होने के फलस्वरूप धनाग्र की ओर गति करने लगा।

लेकिन 0.1 M KBr विलयन में विशेष स्थिति उत्पन्न होती है (वक्र 2)। बहुवैद्युत अपघट्य की सान्द्रता बढ़ाने के साथ ही $\Phi_2 V$ तथा $\Phi_2 K$ मानों में वृद्धि हुई और उन्होंने सीमान्तकारी मान प्राप्त कर लिया। पाली-4-वाइनिल-N-n-ब्यूटिल पिरिडीनियम ब्रोमाइड के 2% विलयन में बहुलक की आवर्तित इकाई की सान्द्रता (0.08 क्योंकि अणुभार 242.17 है) वियोजन को संदमित करने के लिए

डाले जाने वाले विद्युत अपघट्य 0. $1M$ KCl) की सान्द्रता के लगभग समान है। ज्यों-ज्यों बहुविद्युत अपघट्य की सान्द्रता घटाई जाती है उतने ही अधिक ब्रोमाइड आयन उपलब्ध होते हैं जिनसे बहुधनायन के साथ आवेश स्थानान्तरण-जटिल बनता है और K^+ आयन मुक्त रह कर संयीड्यता में योगदान करते हैं। निष्कर्ष के रूप में यह कहा जा सकता है कि आवेशित बहुलकीय शृंखला के लक्षण प्रेक्षित श्यानता तथा रुद्धोष्म संपीड्यता मानों के लिये उत्तरदायी हैं। इनमें से पहले का कारण शृंखलता का प्रसरण है जबकि दूसरे का कारण विपक्षी आयनों के परिवर्तन एवं विलयन में उनका प्रभावशाली विलायकन ही है।

Vijnana Parishad Anusandhan Patrika
Vol. 15, No. 1, January 1972, Pages 31-41

CS_2 के द्वयंगी मिश्रणों में पराश्रव्य अवशोषण को व्यक्त करने में बायर सिद्धान्त की अपर्याप्तता

के० समल तथा एस० सी० मिश्र

स्नातकोत्तर भौतिकी विभाग, उत्कल विश्वविद्यालय

भुवनेश्वर-4, उड़ीसा

[प्राप्त—जनवरी 5, 1971]

सारांश

C_6H_6, CCl_4, CH_3I, C_6H_5Cl, $C_6H_5NO_2$ तथा C_2H_5I जैसे कार्बनिक द्रवों के पराश्रव्य अवशोषण गुणांक में सान्द्रता के साथ जो परिवर्तन होते हैं, ऐसी प्रयोगात्मक खोजों की व्याख्या के लिये बायर तथा पिंकर्टन सिद्धान्त को व्यवहृत करते हुये गणना की गई। इन कार्बनिक द्रवों के α/f^2 मान (α आयाम अवशोषण गुणांक तथा f आवृति है) CS_2 के द्वयंगी मिश्रणों में 900×10^{-17} से 40×10^{-17} सेमी०ग्रा०से० के परास में थे। परिगणित एवं प्रयोगात्मक मानों में जो असमानता पाई गई उससे यह प्रकट हुआ कि CS_2 वाले अधिकांश मिश्रणों के लिए बायर तथा पिंकर्टन के सिद्धांत लागू नहीं होते, भले ही उनके अवयव असंयुग्मी तथा अनभिक्रियाकारी क्यों न हों।

Abstract

Inadequacy of Bauer's theory to account for ultrasonic absorption in binary mixtures of CS_2. *By* K. Samal & S. C. Misra, Post-Graduate Department of Physics, Utkal University, Vani Vihar, Bhubaneswar-4, Orissa.

A calculation has been made according to the theory of Bauer and Pinkerton to explain the experimental findings on variation of ultrasonic absorption coefficient with concentration of organic liquids like C_6H_6, CCl_4 CH_3I, C_6H_5Cl, $C_6H_5NO_2$ and C_2H_5I with their α/f^2 values (α amplitude absorption coefficient and f frequency) ranging from 900×10^{-17} c.g.s to 40×10^{-17} c.g.s in binary mixtures of CS_2. The disagreement between the calculated and experimental results revealed that the theories of Pinkerton and Bauer are not working well for most of the mixtures containing CS_2 even though their components are non-associative and noninteracting.

यह सूचित किया गया है[1-3] कि उच्च अवशोषण करने वाले द्रव में अशुद्धि की रंच मात्रा मिलाने पर भी अशुद्धि द्वारा पराश्रव्य तरंगों के अवशोषण गुणांक में तेजी से पतन होता है। पिंकर्टन[4] तथा बायर[5] ने इस परिवर्तन के लिये व्याख्या प्रस्तुत करते हुये पिंकर्टन के सिद्धान्त को इस आधार पर संशोधित किया है कि कम्पनजन्य मोडों में उष्मीय श्रान्ति होती है। बायर के सिद्धान्त की प्रमुख कल्पना है कि जब दो द्रवों को मिश्रित किया जाता है तो दो असमान अणुओं के मध्य टक्कर के कारण उत्पन्न निरुत्तेजना उसी प्रकार के दो अणुओं के बीच की टक्कर से उत्पन्न निरुत्तेजना से अधिक होती है। इसी सिद्धान्त के द्वारा बेंजीन-टोलीन[3], ईथर-क्लोरोबेंजीन, ईथर-कार्बन टेट्राक्लोराइड,[1] क्लोरोबेंजीन-कार्बन-टेट्राक्लोराइड,[6] कार्बन टेट्राक्लोराइड-ऐसीटोन, बेंजीन-नाइट्रोबेंजीन तथा क्लोरोबेंजीन-नाइट्रोबेंजीन जैसे द्रवों के मिश्रण में पराश्रव्य अवशोषण की व्याख्या की गई है। इस प्रकार के मिश्रणों की सामान्य विशेषता है कि एक अवयव का अवशोषण गुणांक दूसरे से काफी अधिक होता है और मिश्रण के अवयव अनभिक्रियाकारी तथा असंयुग्मी होते हैं। यही नहीं, एक भी मिश्रण में CS_2 को, जो प्रमुख क्नेसर द्रव है, अवयव की भाँति प्रयुक्त करते हुए सिद्धान्त की वैधता की जाँच नहीं की गई।

इस विचार को ध्यान में रखते हुये समल तथा दास[7] ने CS_2 के पराश्रव्य अवशोषण गुणांक का प्रेक्षण जाइलीन तथा केरोसीन को अशुद्धियों के रूप में प्रयुक्त करते हुये प्रयोग द्वारा किया। फिर समल तथा मिश्र[8] ने कार्बन डाइसल्फाइड में अशुद्धियों के रूप में मिलाने के लिए ऐसे छः अवशोषक द्रव चुना जिनके पराश्रव्य अवशोषण गुणांक विभिन्न परासों में थे और तब इसके अवशोषण पर उनकी सान्द्रता के प्रभावों का अध्ययन किया। ये द्रव थे : बेंजीन, कार्बन टेट्राक्लोराइड, मेथिल आयोडाइड, क्लोरोबेंजीन, नाइट्रोबेंजीन तथा एथिल आयोडाइड। प्रयोगात्मक मानों की तुलना पिंकर्टन तथा बायर द्वारा दिये गये सिद्धान्तों के आधार पर परिगणित मानों से की गई। ड सेटे[9] के परिवर्द्धित सिद्धान्त की परीक्षा नहीं हो पाई क्योंकि इसमें ऐसे अज्ञात प्राचल आते हैं जिनके मान अभी भी ज्ञात नहीं हो सके हैं।

पिंकर्टन तथा बायर का सम्बन्ध

जब दो न अभिक्रिया करने वाले तथा असंयुग्मित द्रव, A तथा B किसी द्वयंगी मिश्रण की रचना करते हैं तो मिश्रण का पराश्रव्य अवशोषण गुणांक पिंकर्टन[4] के निम्नांकित सम्बन्ध द्वारा व्यक्त किया जाता है :

$$\alpha(x)/f^2 = y[(1-x)/\{(1-x)\,y+x\}+x]\alpha_A/f^2 \qquad \ldots \quad (1)$$

जहाँ x द्वारा A में B की सान्द्रता सूचित होती है।

$$\alpha(x)=\alpha_A \quad \text{यदि } x=0$$

$$\alpha(x)=\alpha_B \quad \text{यदि } x=1$$

$$y=\alpha_B/\alpha_A=\tau_{BB}''/\tau_{AA}$$

जहाँ τ_{BB} B-B अणुओं के मध्य टक्कर होने से श्रान्ति काल का द्योतक है तथा τ_{AA} A-A अणुओं के मध्य टक्कर होने से श्रान्ति काल का सूचक है।

और $$\tau_{AA}=\frac{1}{2}f_m^A \text{ तथा } \tau_{BB}=\frac{1}{2}f_m^B$$

जहाँ $f^A{}_m$ वह आवृति है जिस पर श्रान्ति के कारण द्रव A में उच्चतम अवशोषण होता है। इसी प्रकार $f^B{}_m$ द्रव B में संगत आवृति है

$$\therefore \quad \tau_{BB}/\tau_{AA}=f^A{}_m/f^B{}_m=\alpha_B/\alpha_A=y$$

बायर ने पिंकर्टन के विचार का उपयोग करते हुये एक ऐसा सम्बन्ध प्राप्त किया जिसके द्वारा प्रयोग के साथ अधिक मेल बैठता है। उसके सम्बन्ध[5] के द्वारा कार्बन डाइ सल्फाइड के a मोल अंश के साथ मिश्रण का अवशोषण गुणांक $\alpha(a)$ इस प्रकार व्यक्त होगा

$$\alpha(a)/\alpha_B=(1-F_a)[(1-a)+az/\{z-a(z-1)\}\ C_A/C_B] \quad \ldots \quad (2)$$

जहाँ $C_A=A$ की कम्पनीय विशिष्ट उष्मा है तथा

$C_B=B$ की कम्पनीय विशिष्ट उष्मा है।

समीकरण (1) से स्पष्ट है कि पिंकर्टन-सम्बन्ध से किसी द्रव युग्म के लिए $\alpha(a)/f^2$ को सरलता से परिगणित किया जा सकता है यदि उस युग्म का $\alpha_B/\alpha_A=y$ ज्ञात हो। हमने पिंकर्टन सम्बन्ध का उपयोग ऐसे छः द्रव-युग्मों के $\alpha(x)/f^2$ को परिगणित करने के लिये किया जिनके y ज्ञात हैं।

लेकिन बायर सम्बन्ध के लिये जिन आणविक आँकड़ों की आवश्यकता पड़ेगी उन्हें प्राप्त करने में कठिनाई होगी अर्थात् समीकरण (2) को प्राप्त करने में कठिनाई है जिससे सभी मिश्रणों के अवशोषण गुणांक अवयवों के विभिन्न सान्द्रणों पर सैद्धान्तिक मान प्राप्त किये जावेंगे।

बायर के सिद्धान्त का उपयोग करते हुए प्रत्यक्ष तुलना

CS_2-C_6H_6 तथा CS_2-CCl_4 के लिए आँकड़े उपलब्ध किये गये[4,10,11] और उनके परिगणित मान क्रमशः चित्र 1 तथा 2 में प्रदर्शित हैं। सभी युग्मों में A का व्यवहार CS_2 के लिए तथा B का अन्य द्रवों के लिए किया गया है।

$CS_2-C_6H_6$

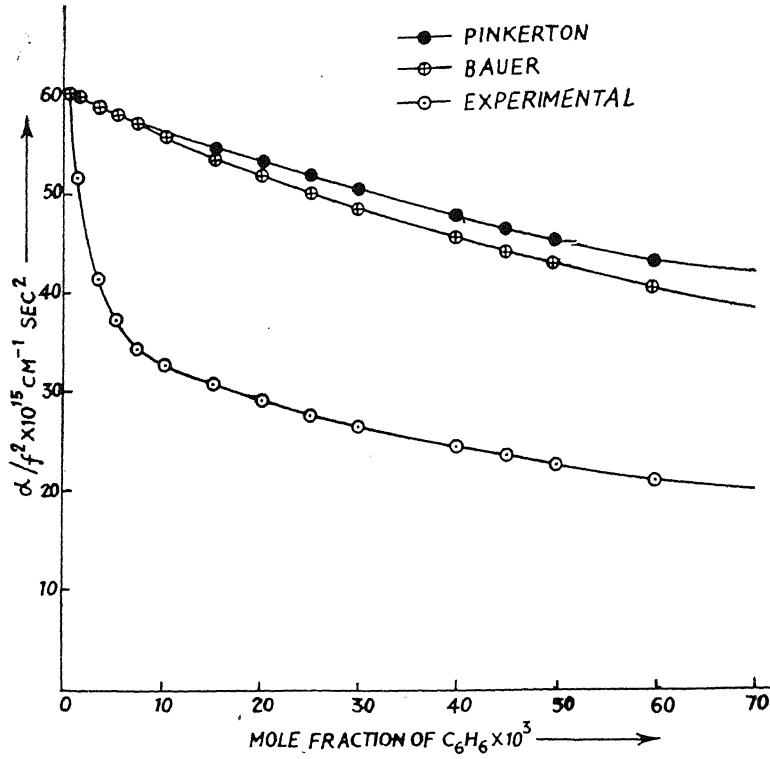
बेंजीन के लिये हण्टर एवं हार्डी[11] ने लगभग 600 mc/सेकंड की श्रान्ति आवृत्ति की सूचना दी है किन्तु निकाल्स इत्यादि [12] ने 533 तथा 4400 mc/सेकंड आवृत्तियों वाले कम से कम दो कम्पनीय श्रान्ति प्रक्रम दिखालाये हैं। बेंजीन के लिये 600 mc/सेकंड पर केवल f_m^B के साथ परिगणनायें करके सैद्धान्तिक वक्रों से तुलना की गई है (चित्र 1)

$\alpha_A/f^2=6000\times10^{-17}$ सेमी० ग्रा० से० $\alpha_B/f^2=900\times10^{-17}$ सेमी० ग्रा० से०

$f_m^A=78$ mc/सेकण्ड $f_m^B=600$ mc/सेकण्ड

$C_A = 4$ कैलोरी/मोल डिग्री $C_B = 11{\cdot}7$ कैलोरी/मोल डिग्री

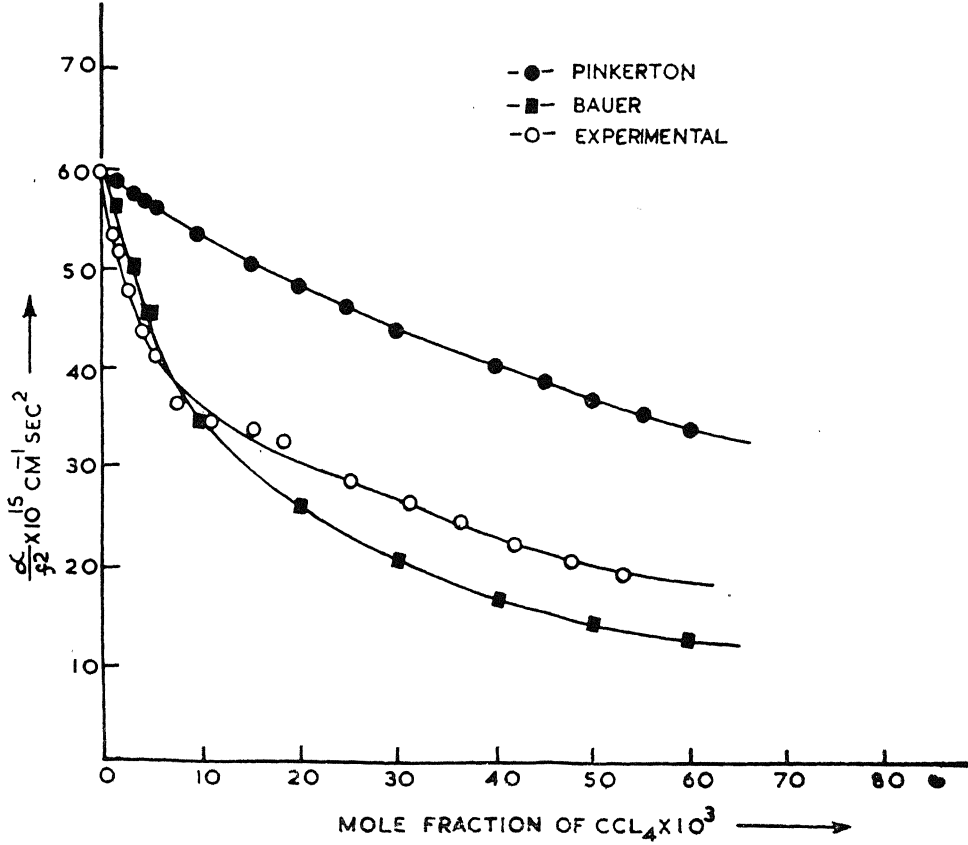
$$z = f_m^B / f_m^A = 7.693 \quad F = 1 - a_A/a_B . C_B/C_A . \frac{1}{z} = -1.535$$

इस युग्म में अपसामान्य रूप से अधिक त्रुटि प्राप्त होती है।

चित्र 1 : C_6H_6 की सान्द्रता के साथ-साथ CS_2 C_6H_6 मिश्रण में $\alpha(a)/f^2$ का परिवर्तन

CS_2—CCl_4

$a_B/f^2 = 500 \times 10^{-17}$ सेमी० ग्रा० सेकण्ड $C_B = 12.3$ कैलोरी/मोल डिग्री

$f_m^B = 3420$ mc/सेकंड $z = 43.846.$ $F = 0.15842$

इस युग्म में बहुत ही कम त्रुटि आती है और यह चित्र 2 में प्रदर्शित है।

चित्र 2 : CS_2-CCl_4 मिश्रण में CCl_4 की सान्द्रता के साथ $\alpha(a)/f^2$ का परिवर्तन

अप्रत्यक्ष तुलना

CS_2-CH_3I, $CS_2-C_6H_5Cl$, $CS_2-C_6H_5NO_2$ तथा $CS_2-C_2H_5I$ जैसे मिश्रणों के लिए $\alpha(x)/f^2$ का प्रत्यक्षतः परिगणन नहीं हो सकता क्योंकि द्रवों के लिए आवश्यक आणविक आँकड़े उपलब्ध नहीं हैं अतः यह देखने के लिए कि बायर सम्बन्ध के अनुसार खींचे गये आलेख प्रयोगात्मक मानों के अनुकूल हैं या नहीं, परिगणन की अप्रत्यक्ष विधि का सहारा लिया गया। इन मिश्रणों के लिए (α_A/α_B) के मान ज्ञात हैं। अज्ञात राशियाँ केवल $C_B/C_A=x$ तथा $\frac{1}{z}=f_m^A\ /\ f_m^B=y$ हैं। x तथा y के मान रखने पर बायर का सम्बन्ध (2) निम्नांकित रूप धारण कर लेता है :

$$[\alpha(a)/\alpha_B.\ (bx+axy)]=(b+axy.\alpha_A/\alpha_B)$$

$$(b^2x+abxy+a)=[b^3x+b^2xy+ba+b^2axy^2\alpha_A/\alpha_B+ba^2x^2y^2\alpha_A/\alpha_B+a^2xy\alpha_A/\alpha_B]$$

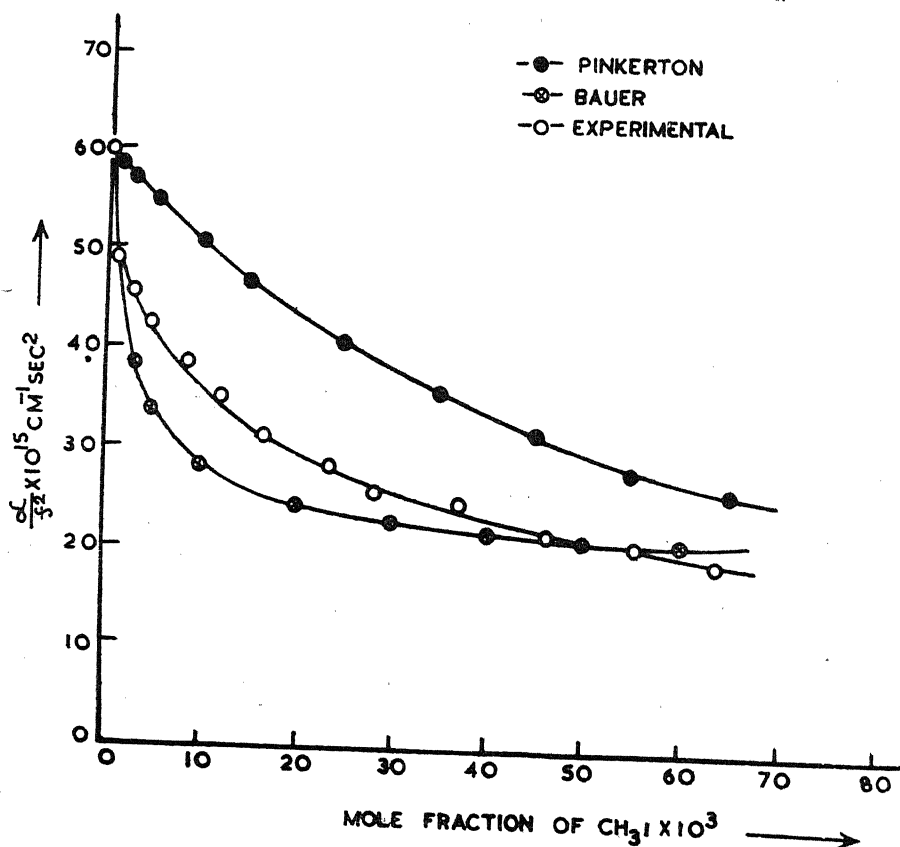
जहाँ $$(1-a)=b. \quad \quad \ldots \quad (3)$$

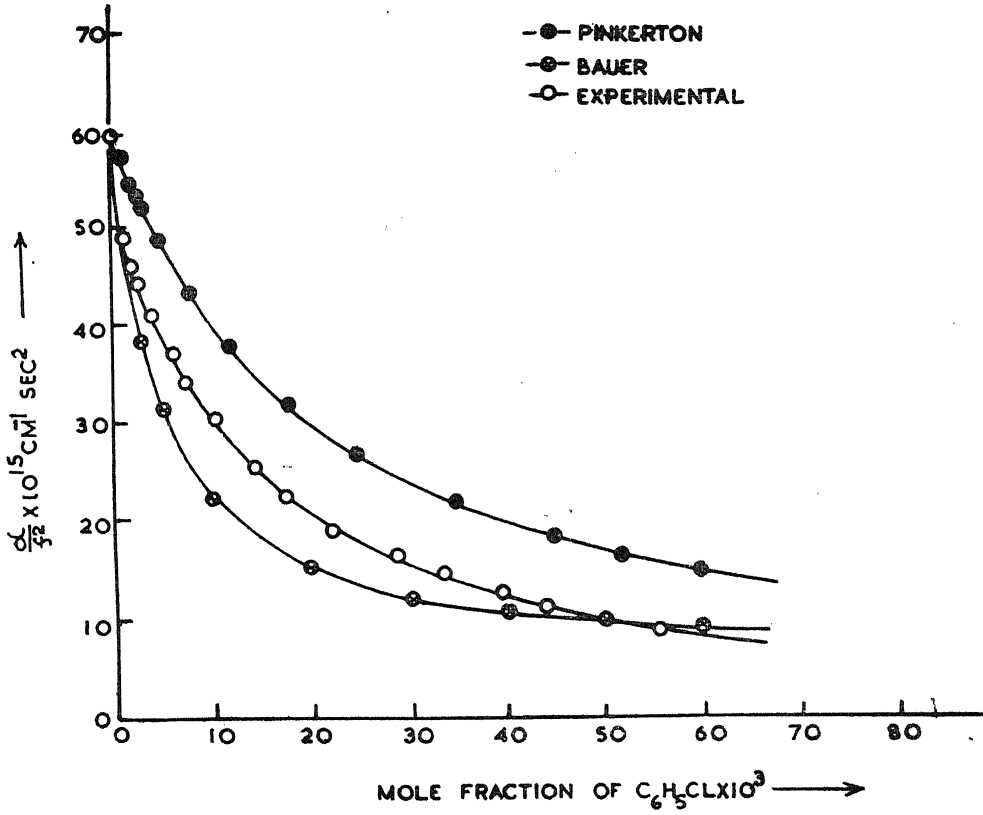
x तथा y के निकटतम हल के लिए b तथा b^2 पदों की तुलना में b^3, b^2y, by^2 इत्यादि की उपेक्षा की जा सकती है। इसमें b अशुद्धि की सान्द्रता है जिसका चुनाव समल तथा मिश्र[8] ने किया और वह 10^{-3} के तुल्य तथा $y=10^{-3}$ के तुल्य है।

इससे समीकरण (3) निम्न रूप धारण करेगा :

$$\alpha(a)/\alpha_B \cdot (bx+axy) - a^2xy\alpha_A/\alpha_B = ab \quad . \; . \; . \quad (4)$$

वास्तविक प्रयोग के द्वारा[8] b के उच्चतम तथा निम्नतम मान काफी छोटे होते हैं जिससे उपर्युक्त सन्निकटन वैध है।

अतः दो बिन्दुओं पर a, b तथा $\alpha(a)/\alpha_B$ के प्रयोगात्मक मान लेने से, जिसमें से एक बिन्दु b के निम्नतम मान के निकट तथा दूसरा b के उच्चतम मान के निकट पड़े, x तथा y के दो युगपत समीकरण प्राप्त होंगे। x तथा y के इन मानों के द्वारा दो सीमाओं के बीच स्थित अन्य सान्द्रताओं के लिये $\alpha(a)/f^2$ का मान निकाला जा सकता है। चित्र 3 से लेकर 6 तक में परिगणित मानों की तुलना प्रयोगात्मक मानों से की गई है। यदि इन मिश्रणों के लिये बायर का सम्बन्ध वैध होता तो वे एक दूसरे से मिल जाते।

चित्र 3 : CS_2—CH_3I मिश्रण में CH_3I की सान्द्रता के साथ $\alpha(a)/f_2$ में परिवर्तन

प्रयोगात्मक वक्र से परिगणित वक्र की दूरी (विचलन) 23 से 10% तक है (a/f^2 मानों में 770 से 350×10^{-17} सेमी० ग्रा० से० तक का अन्तर) यह सचमुच ही प्रयोगात्मक त्रुटियों की सीमा के अन्तर्गत नहीं है।

चित्र 4 : $CS_2—C_6H_5Cl$ मिश्रण में C_6H_5Cl की सान्द्रता के साथ $\alpha(a)/f^2$ में परिवर्तन

सारणी 1

संगणन के लिए आवश्यक आँकड़े[8]

मिश्रण	$a_B/f^2 \times 10^{17}$ सेमी० ग्रा० से०	b	$a(a)/f^2 \times 10^{17}$ सेमी० ग्रा० से०	x	$y \times 10^3$
$CS_2—C_6H_6$	900	0·001	5150	0·55	4·1
		0·05	2220		
$CS_2—CCl_4$	500	0·001	5375	0·31	6·02
		0·05	1950		

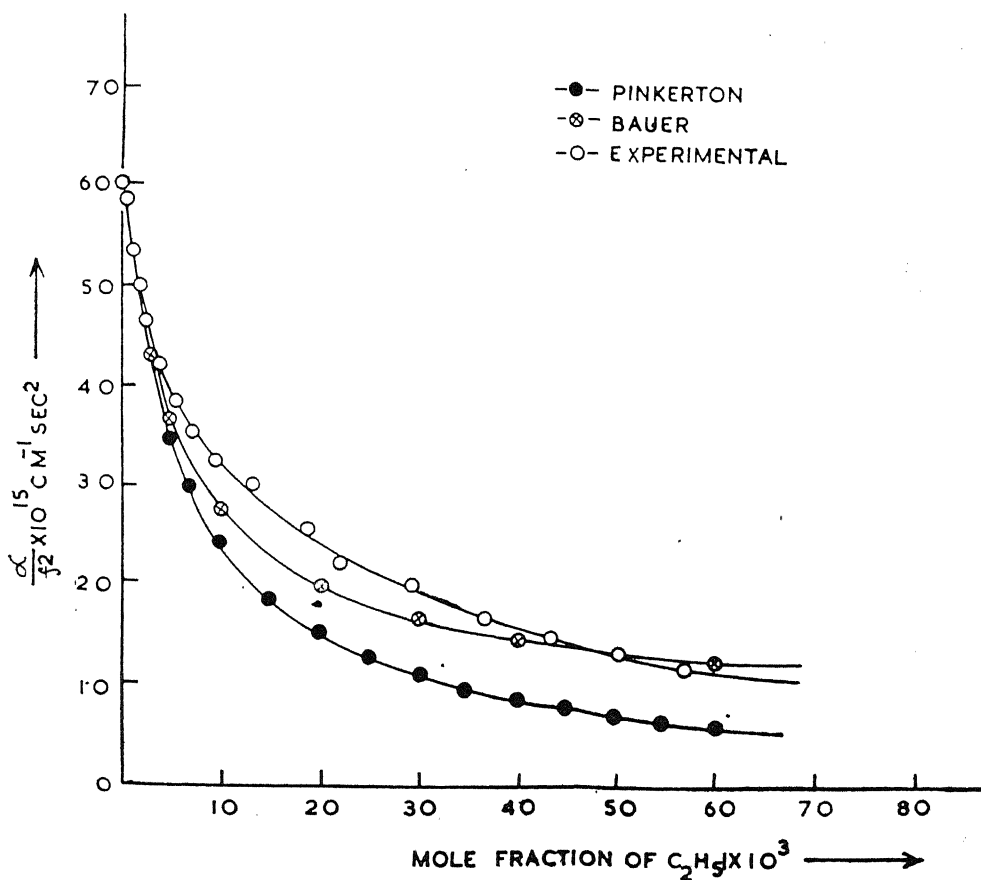
CS_2-CH_3I	320	0·001 0·05	4900 2150	0·15	2·59
$CS_2-C_6H_3Cl$	125	0·001 0·05	5025 950	0·22	4·61
$CS_2-C_6H_5NO_2$	79	0·001 0·04	5000 840	0·27	4·74
$CS_2-C_2H_5I$	40	0·001 0·05	5250 1320	0·046	5·89

चित्र 5 : $CS_2-C_6H_5NO_2$ मिश्रण में $C_6H_5NO_2$ की सान्द्रता के साथ $\alpha(a)/f^2$ में परिवर्तन

सारणी 2

x तथा y मानों की तुलना

मिश्रण	परिगणित		आणविक आँकड़ों से	
	x	y	x	y
CS_2—C_6H_6	0·55	$4{\cdot}1\times10^{-3}$	3·9	$4{\cdot}38\times10^{-2}$
CS_2—CCl_4	0·31	$6{\cdot}02\times10^{-3}$	3·07	$1{\cdot}9\times10^{-2}$

इस प्रकार इन चित्रों (1—6) से यह स्पष्ट है कि इनमें से एक भी सिद्धान्त विभिन्न द्रव मिश्रण में अवशोषण गुणांकों के प्रयोगात्मक मान का सही-सही चित्रण प्रस्तुत करने में सक्षम नहीं है।

चित्र 6 : CS_2—C_2H_5I मिश्रण में C_2H_5I की सान्द्रता के साथ $\alpha(a)/f^2$ में परिवर्तन

$CS_2-C_6H_6$ तथा CS_2-CCl_4 मिश्रणों की तुलना से एक अन्य विशेषता भी परिलक्षित होती है। आणविक आँकड़ों के मानों को सीधे रख देने से x तथा y के मान प्राप्त होते हैं जो उन मानों से मेल नहीं खाते जो $\alpha(a)/f^2$ मानों को बायर के सम्बन्ध में रखने पर अप्रत्यक्ष रूप से प्राप्त किये जाते हैं।

निम्न सान्द्रता के लिये सैद्धान्तिक सम्बन्ध का सन्निकटन

बायर का निम्नलिखित सम्बन्ध

$$\alpha(a)/\alpha_B=(1-Fa)\ [(1-a)+C_A/C_B.\ az/\{z-a(z-1)\}]$$

निम्नांकित रूप के सन्निकट है

$$\alpha(a)2\cong\alpha_A[1+b\{F(1-F)-Z+C_B/C_A.\ ^1/z\}+b^2\{z(z-1)+F(\alpha_B/\alpha_A-z/(1-F)\}]$$

जहाँ $b=1-a(\ll 1)$ तथा $b=10^{-3}$।

प्रसार करते समय b के अधिक घात वाले पदों की उपेक्षा की गई है। इसी प्रकार सेट्टे का सम्बन्ध

$$\alpha(a)/\alpha_B=(1-Fa)[C_A/C_B.\ az/\{a+t(1-a)\}+(1-a)/\{1+a(u-1)\}]$$

का सन्निकटन निम्नांकित रूप में किया जा सकता है:

$$\alpha(a)\cong\alpha_A\ [1+b\{F/(1-F)-t+C_B/C_A.\ 1/z.\ 1/u\}+b^2\{t\ (t-1)+F(\alpha_B/\alpha_A.\ ^1/u-t/(1-F)$$
$$+C_B/C_A.\ 1/z.1/u(1-1/u)\}]$$

यह रूप बॉयर की ही तरह है, अन्तर केवल इतना ही है कि z के स्थान पर t तथा 1 के स्थान पर जगह जगह u आया है।

इस प्रकार सेट्टे के सम्बन्ध से कोई व्यावहारिक लाभ की आशा नहीं की जानी चाहिए जिससे मिश्रण में अशुद्धि की निम्न सान्द्रता पर विचलन की व्याख्या हो सके। इससे केवल इतना ही हो सकता है कि b का गुणांक t प्रमुख पद के रूप में होगा जो 2 से काफी बड़ा होगा। t के ऐसे उच्च मान जो A अणुओं के साथ B अणुओं के अनुत्तेजन की मात्रा से सम्बन्धित हैं, मात्र इस विचलन के अन्य कोई मात्रात्मक पुष्टि नहीं प्राप्त कर सके।

इस सिद्धान्त का केन्द्र बिन्दु यह है कि असमान अणुओं की टक्कर के कारण अनुत्तेजना की क्षमता समान अणुओं की तुलना में काफी अधिक है। समीकरण में इस विचार को स्थान प्राप्त नहीं हो सका अन्यथा समीकरण के रूप पर काफी प्रभाव पड़ता। इस प्रकार CS_2 में अल्प सान्द्रता में अशुद्धि होने पर पराश्रव्य अवशोषण गुणांक का परिवर्तन जिस क्रियाविधि से होता है उसकी वास्तविक प्रकृति जानने के लिये अब भी सैद्धान्तिक खोज करने की आवश्यकता है।

निर्देश

1. बाजुलिन, पी०। Phys. Zeits Soviet, 1926, **8**, 354
2. क्लेज, जे०, एरेरा, जे० तथा सैक, एच०। **ट्रांज़ै० फैराडे० सोसा०**, 1937, **33**, 136, 659
3. ग्रोब, एच०। **फिजिक० ज०**, 1938, **39**, 333

4. पिंकर्टन, जे० एम० एम० । **प्रोसी० फिजि० सोसा०**, 1949, **B62**, 129

5. बायर, ई० । **प्रोसी० फिजि० सोसा०** (लन्दन), 1949, **A** 62, 141

6. सेट्टे, डी० । **ज० एकॉस्टि० सोसा० अमे०**, 1951, **23**, 359

7. समल, के० तथा दास, एस० सी० । **करेंट सांइस**, 1967, **36**, 316

8. समल, के० तथा मिश्र, एस० सी० । **इण्डियन जर्न० फिजि०**, 1969, **43**, 227-29

9. सेट्टे, डी० । **जर्न० केमि० फिजि०**, 1950, **18**, 1592

10. ऐंड्रेई, जे० एच०, हीसाल, ई० एल० तथा लैम्ब, जे० । **प्रोसी० फिजि० सोसा०** (लन्दन), 1956, 625

11. हंटर तथा डार्डी । **ज० एकॉस्टि सोसा० अमे०**, 1964, **36**, 1914

12. खाबिबुलेव, पी० के० तथा खालिउलिन, एम० जी० । **सोवि० फिजि० एकॉस्टि०**, 1969, **15**, 120-122

Vijnana Parishad Anusandhan Patrika
Vol. 15, No. 1, January, 1972, Pages 43-50

न्यूक्लियेट क्वथन पर पराश्रव्य तरंगों का प्रभाव

सतीशचन्द्र श्रीवास्तव

रीजनल रिसर्च लैबोरेटरी, भुवनेश्वर, उडीसा

[प्राप्त—जनवरी 5, 1971]

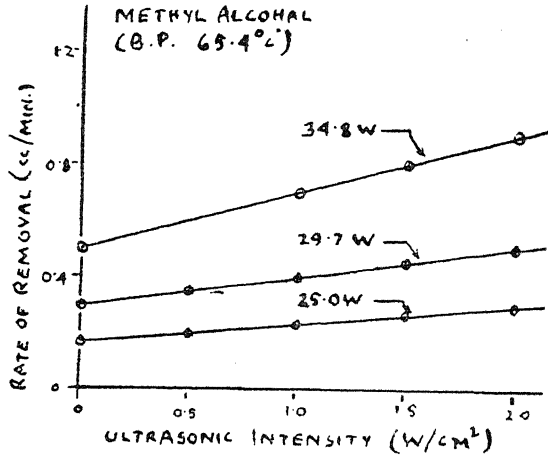
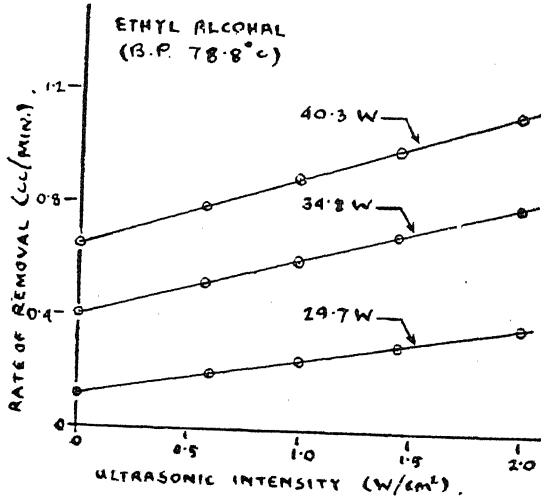
सारांश

प्रस्तुत अध्ययन का उद्देश्य उच्च गति की फोटोग्राफी प्रविधियों के द्वारा ऐसे विशुद्ध द्रवों एवं मिश्रणों के क्वथन का जिनकी द्रव संरचना में काफी अन्तर हो परीक्षण करना तथा द्रव संरचना एवं पराश्रव्य प्राचलों के साथ पराश्रव्य प्रभाव का सहसम्बन्ध ज्ञात करना था।

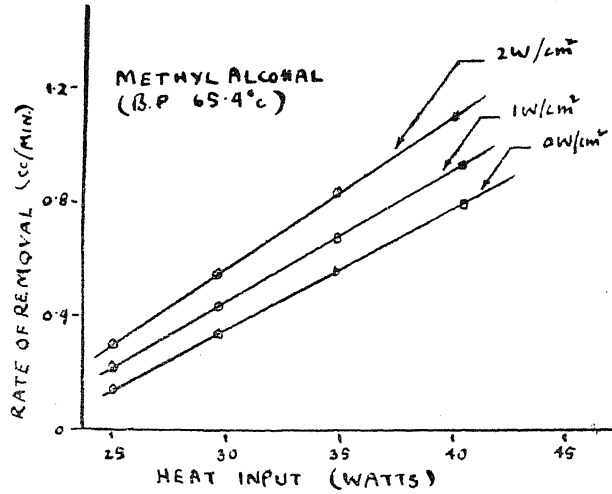
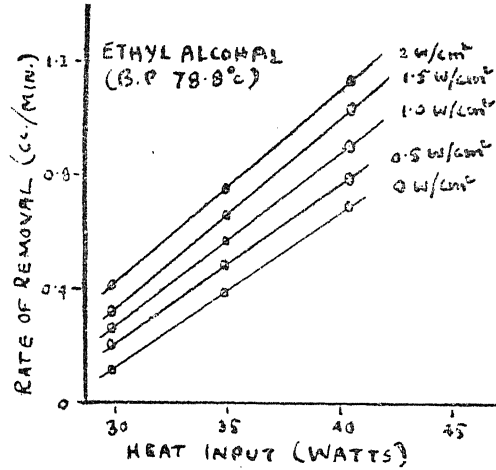
Abstract

Effect of ultrasonic waves on nucleate boiling. *By* S. C. Srivastava, Regional Research Laboratory, Bhubaneswar, Orissa.

The object of the present study was to examine boiling of pure liquids and liquid mixtures having wide variations of liquid structure by high speed photographic techniques and to co-rrelate ultrasonic effect on one hand with liquid structure and the other with ultrasonic parameters.

यद्यपि न्यूक्लियेट क्वथन [1-3] तथ इसके औद्योगिक उपयोग [4-9] पर पराश्रव्य तरंगों के प्रभाव की सूचना प्राप्त है किन्तु इस घटना का अभी भी स्पष्ट ज्ञान नहीं हो पाया है। हाल ही में द्रव संरचना के उद्देश्य से द्रवों के क्वथन पर पराश्रव्य प्रभाव की खोज की गई है[10]। ऐसा अनुभव किया गया कि उच्च गति के फोटोग्राफी अध्ययनों से क्वथन की घटना पर पराश्रव्य प्रभाव की प्रकृति का उद्घाटन माइक्रो सेकंड अवधि वाले स्ट्रोबोफ्लैश के उपयोग तथा 3000 से 18000 फ्रेम प्रति सेकंड वाली सिनेमैटोग्राफी द्वारा पराश्रव्य प्रभाव के अन्तर्गत बुदबुदों के बनने, बढ़ने और विनष्ट होने तथा द्रव संरचना के साथ उसका सहसम्बन्ध स्थापित करने से हो सकता है। प्रस्तुत अध्ययन का उद्देश्य उच्चगति की फोटोग्राफी प्रविधियों द्वारा ऐसे विशुद्ध द्रवों एवं द्रव मिश्रणों के क्वथन का परीक्षण करना हैं जिनकी द्रव-संरचना में काफी अन्तर हो और फिर द्रव संरचना तथा पराश्रव्य प्राचलों के साथ पराश्रव्य प्रभाव का सहसम्बन्ध ज्ञात करना हैं।

चित्र 1—मेथिल ऐल्कोहल

चित्र 2—एथिल ऐल्कोहल

यह प्रदर्शित किया जा चुका है[10] कि क्वथन करते हुये द्रव में से द्रव के पृथक्करण का वेग पराश्रव्य तरंगों द्वारा वर्द्धित होता है और इसका सम्बन्ध पराश्रव्य तीव्रता के साथ रैखिक होता है। यह वेग उच्चतर ऊष्मा फ्लक्स पर और अधिक बढ़ जाता है। यही नहीं, स्थिर पराश्रव्य तीव्रता पर यह वेग ऊष्मा निवेश (input) से साथ रैखिक होता है और ढाल में पराश्रव्य ऊर्जा की उच्चतर तीव्रता पर क्रमशः वृद्धि होती है। मेथैनाल तथा एथैनाल के लिए जो परिणाम प्राप्त हुये हैं वे चित्र 1-4 में दिए हुए हैं। साथ ही यह भी देखा गया है कि पृथक्करण के वेग एवं पराश्रव्य तीव्रता के मध्य प्राप्त आलेख के ढाल तथा पृष्ठ तनाव, क्वथनांक एवं आन्तरिक दाब में कोई सरल सम्बन्ध नहीं होता।

यद्यपि यहाँ पर हम बुद-बुदों के बनने तथा पराश्रव्य तरंगों की अन्तरक्रिया के सैद्धान्तिक पक्ष पर विचार नहीं करेंगे किन्तु ये खोजें औद्योगिक उपयोग की दृष्टि से इसलिए प्रासंगिक हैं क्योंकि विभिन्न द्रवों में पराश्रव्य तरंगों के द्वारा द्रवों के पृथक्करण का वेग भिन्न भिन्न प्रकार से त्वरित होता है। ऐसी सम्भावना है कि पास-पास क्वथन करने वाले द्रव पृथक किये जा सकें। इसी दृष्टि से यह आवश्यक प्रतीत हुआ कि क्वथन की घटना के पराश्रव्य त्वरण से सम्बन्धित भौतिक क्रियाविधि का गहराई से अध्ययन हो।

चित्र 3—मेथिल ऐल्कोहल

चित्र 4—एथिल ऐल्कोहल

प्रयोगात्मक

प्रयोगात्मक विधि का पहले ही [10] वर्णन किया जा चुका है अतः यहाँ कुछ आवश्यक बातों का ही संक्षेप में विवरण किया जावेगा।

पराश्रव्य सेल : क्वथन के समय द्रवों के किरणन के लिये जो सेल प्रयुक्त हुआ वह एक काँच का सिलिंडर था जिसके ऊपरी भाग में एक आदर्श जोड था और पेंदी में एक पतली पालीथीन की पट्टी थी। पराश्रव्य ताल में यह इस प्रकार रखा गया था कि पालीथीन की पट्टी समान्तर रहे और जल से $\lambda/2$ दूरी पर हो जो युग्मन माध्यम के रूप में प्रयुक्त हुआ (λ प्रयुक्त पराश्रव्य ऊर्जा का जल में तरंग दैर्घ्य है)।

ऊष्मक : परिवर्तनशील वोल्टता वाला निक्रोम तार से लपेट कर तैयार किया गया ऊष्मक क्वथन के लिये विभिन्न ऊष्मा-निवेश प्राप्त करने के लिये व्यवहृत किया गया।

पराश्रव्य उत्पादित्र [12] : यह उत्पादित्र प्रयोगशाला में अभिकल्पित किया गया और इसमें वेल 100 प्रेषित्र नली प्रयुक्त की गई। इसकी अधिकतम उपलब्धि 80 एकूटिक वाट थी जो 20 सेमी०^2 विकिरणशील पृष्ठ पर था। वैद्युत यांत्रिक परिवर्तित्र के रूप में रेजोनैंट ऐल्यूमिनियम प्लेट से युग्मित एक $PZT-4$ चकती का उपयोग किया गया। इसका विवरण पहले दिया जा चुका है।

आसवन असेम्बली : बहुप्रयुक्त काँच आसवन असेम्बली का उपयोग किया गया। एक-जैसे परिणाम प्राप्त करने के लिए संघनक में शीतल करने वाले जल का ताप 15° से० पर स्थिर रखा गया।

फोटोग्राफी युक्ति : दो फोटोग्राफी युक्तियाँ काम में लाई गईं। पहली थी 1.2 माइक्रोसेकंड फ्लैश वाली स्ट्रोबोफ्लैश युक्ति और दूसरी उच्च गति वाली सिनेमैटोग्राफी कैमरा विधि जिसकी अधिकतम गति 18000 फ्रेम प्रति सेकंड थी। वृत्ताकार काँच सेल से क्वथन की घटना का प्रत्यक्ष फोटोअंकन हो सका लेकिन ऐसा अनुभव किया गया कि यदि सेल चिपटा होता तो पूरे क्षेत्र का अच्छा फोकस हो पाता।

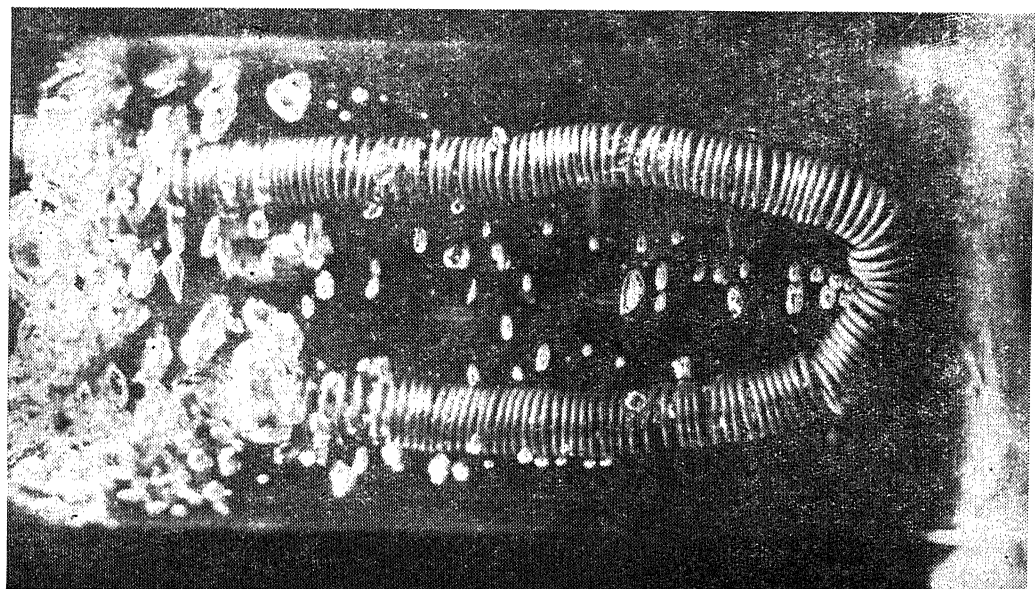
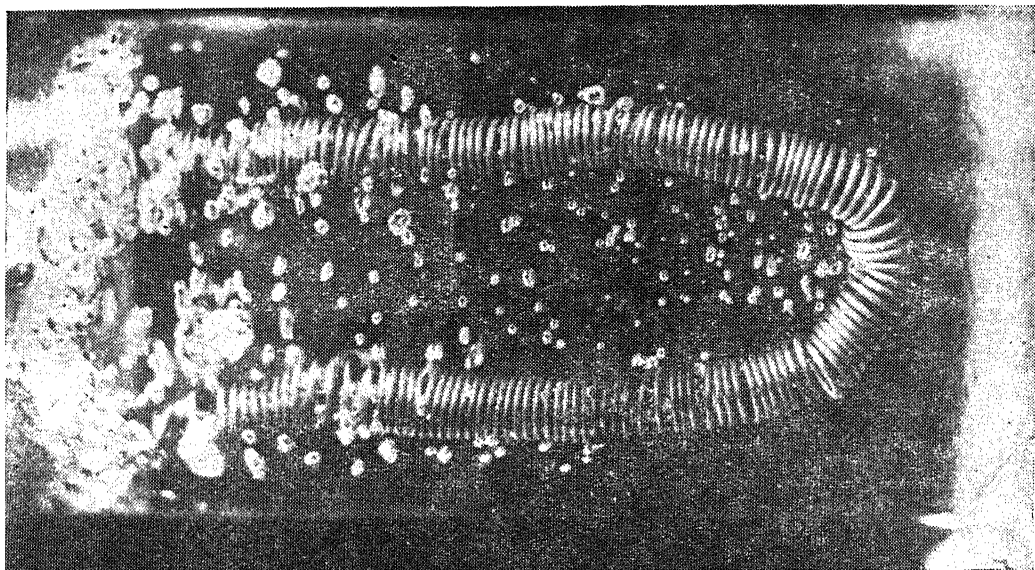
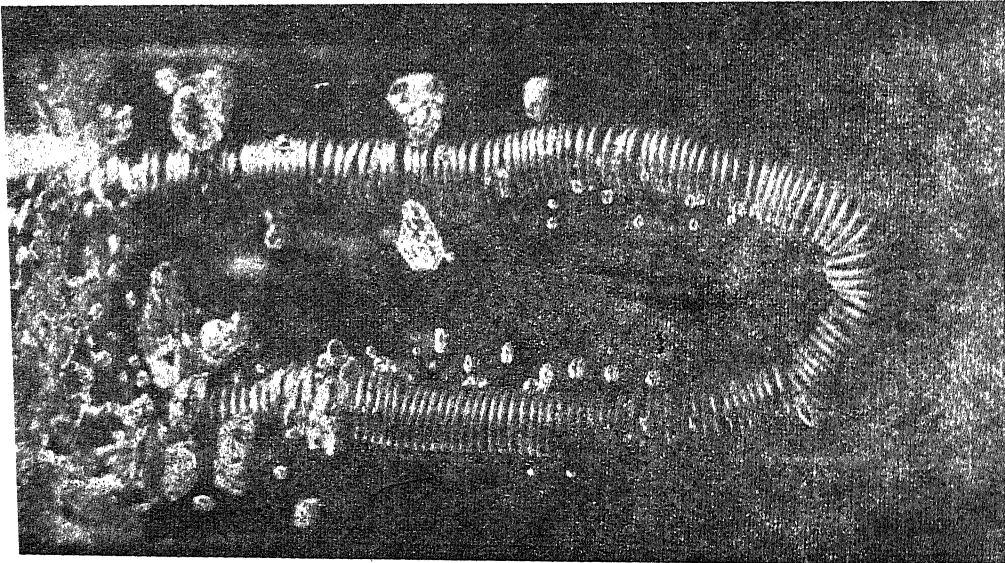
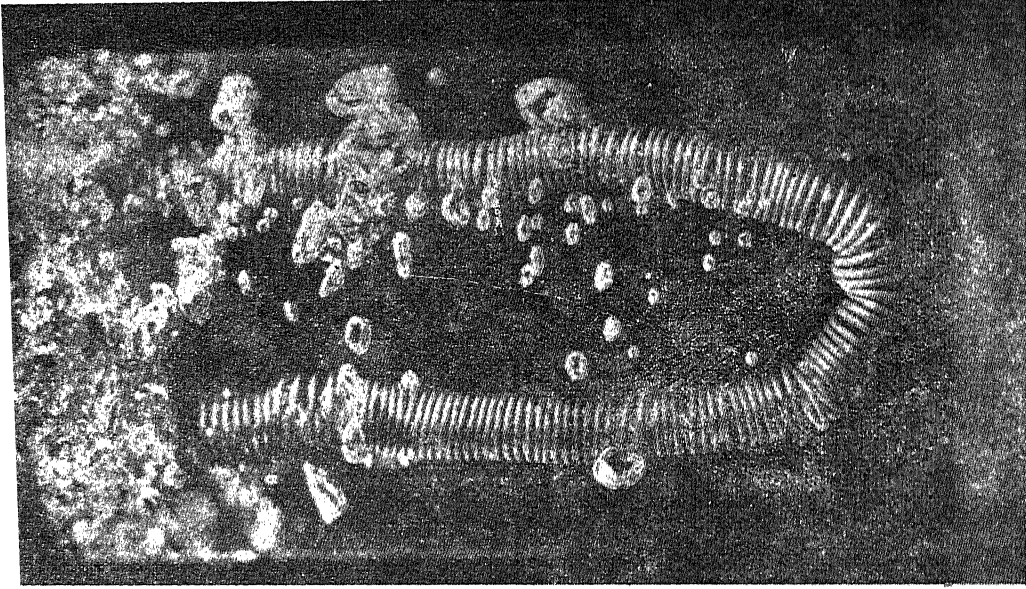
विवेचना

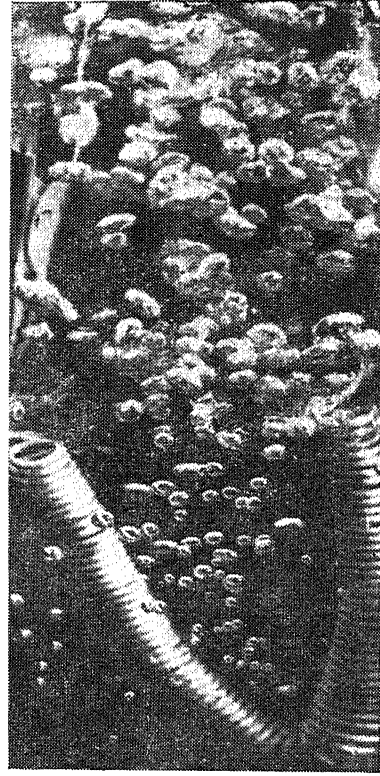
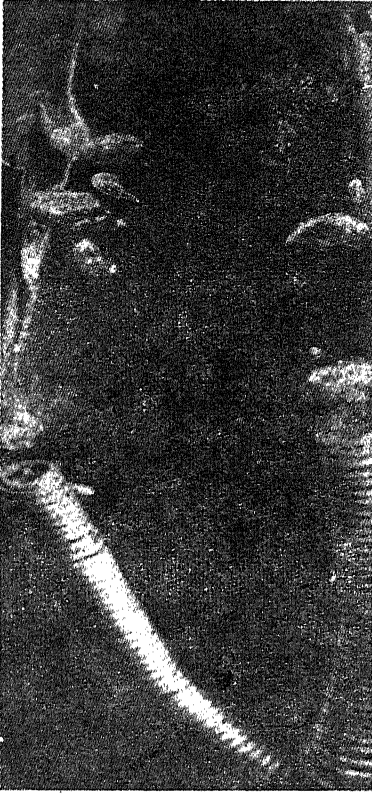
स्ट्रोबोफ्लैश फोटोग्राफ : एक ही द्रव के कई स्ट्रोबोफ्लैश फोटोग्राफ लिए गये जिनमें द्रव विभिन्न ऊष्मा फ्लक्स घनत्वों पर पराश्रव्य तरंगों की उपस्थिति में तथा अनुपस्थिति में क्वथन करते हुये साम्यावस्था

सारणी 1

विभिन्न द्रवों में पराश्रव्य तरंगों की उपस्थिति तथा अनुपस्थिति में
साम्यावस्था पर बुलबुलों की संख्या की तुलना

द्रव	ऊष्मा निवेश	प्रति 100 मिली० पर बुलबुलों की संख्या	
		अनुपस्थिति में	उपस्थिति में
मेथैनाल	30	28	240
एथैनाल	20	160	250
क्लोरोफार्म	26	80	120
कार्बन टेट्राक्लोराइड	30	96	210
	26	60	170
	10	12	48
बेंजीन	30	64	96
एथिल ऐसीटेट+जल	26	10	200
		6	106

में था। आँकड़ों की एक किस्त फोटोग्राफ 5 से 7 में दी गई है। बाईं ओर के चित्र पराश्रव्य तरंगों की अनुपस्थिति के हैं और दाहिनी ओर के 3W/सेमी०^2 पराश्रव्य तीव्रता की उपस्थिति के हैं।

चित्र 5 :कार्बन टेट्राक्लोराइड : बायें : बिना पराश्रव्य उपचार के 20W तक गर्म करके
दाएँ : 3W/सेमी.^{2} के साथ ,, ,, ,,

चित्र 6 : बेंज़ीन : बाएँ : बिना पराश्रव्य प्रभाव के 20W गर्म करने पर
दाएँ : पराश्रव्य के साथ „ „

यह देखा जा सकता है कि पराश्रव्य तरंगों की अनुपस्थिति में बुलबुलों की संख्या पराश्रव्य तरंगों की उपस्थिति की अपेक्षा काफी कम है। ऊष्मा-निवेश में परिवर्तन होने के साथ ही वृद्धि की दर क्रमशः

चित्र 7 : एथिल ऐसीटेट + जल 50 : 50

बायें : बिना पराश्रव्य प्रभाव 20W गर्म करने पर   दाएँ : पराश्रव्य के साथ 20W पर

बढ़ जाती है (इनके फोटोग्राफ नहीं दिये गये)। बुलबुलों का आकार ऐसा है कि इन्हें सरलता से गिना और इनका कुल आयतन निकाला जा सकता है।

यह भी ध्यान देने योग्य बात है कि विभिन्न द्रवों में समान परिस्थितियों के अन्तर्गत बुलबुलों की संख्या में वृद्धि पृथक पृथक है (देखें सारणी 3)। इससे पराश्रव्य प्रभाव के अन्तर्गत ऐसे द्रवों से आसवन की जिनके क्वथनांक पास पास हों भिन्न भिन्न गतियों की व्याख्या हो जाती है। यह आचरण भी द्रवों के भौतिक गुणधर्मों में अन्तर होने के कारण प्रदर्शित होता है। ये गुण हैं पृष्ठ तनाव तथा आन्तरिक दाब। बुलबुलों की संख्या में वृद्धि, तीव्रता तथा आवृति जैसे पराश्रव्य प्राचलों एवं द्रवों के भौतिक गुणधर्मों के मध्य पाया जाने वाला सम्बन्ध जटिल है और उस पर शोध हो रहा है।

उच्च गति की सिनेमैटोग्राफी

बारम्बार फ्लैशों के द्वारा क्वथन प्रक्रम की गति की अर्थात् बुलबुलों का बनना, उनकी वृद्धि, अन्त: क्रिया तथा उनका पतन के अध्ययन की सम्भावनायें हैं लेकिन उच्च गति सिनेमैटोग्राफी के द्वारा क्वथन प्रक्रम की गतिकी पर पराश्रव्य तरंगों का प्रभाव सुचारु रूप से उद्घाटित हो सकेगा। इसी उद्देश्य से क्वथन करते हुये द्रवों के फोटोग्राफ पराश्रव्य तरंगों की उपस्थिति एवं अनुपस्थिति दोनों ही दशाओं में लिये गये। किसी भी बुलबुले के समग्र जीवन चक्र का अध्ययन मन्द गति से फिल्म चालू करके किया जा सकता है। फोटोग्राफों में देखा जा सकता है कि पराश्रव्य तरंगों के प्रभाव से बुलबुलों के बनने के लिये अधिक नाभिक उपलब्ध हैं जिनसे क्वथन की गति बढ़ जाती है।

निर्देश

1. नेसिस, ई० आई०। Primenerie Ultraaku stikii K Isled Vesh. 1961, **13**, 115
2. श्मिड, एफ० डब्लू०; टोरोक, डी० एफ० तथा राबिन्सन, जी० ई०। **जर्न० हीट ट्रांसफर,** **89**(4), 289
3. विलियम मिस्की। **यूनि० माइक्रोफिल्म** (Ann. Arbor, Mich.) **संख्या** 21339, 158 **पृष्ठ**
4. हिडेयोशी किनिना। **जापान पैटे० संख्या** 2421, अप्रैल 14, 1959
5. यारोश, एम० एम०। **यू० एस० एटा० इनर्जी कमीशन,** ORNL-P-3190, CFSTI 29 **पृष्ठ**
6. ब्राउन, केनार्ड डी०। **यू० एस० पैटे० संख्या** 3317405, **मई** 2, 1967
7. मेकेटनिक, डोनाल्ड एस० तथा कार्निश, राबर्ट ई०। **वही, संख्या** 2265762, **दिसम्बर** 9, 1942
8. हार लानेकर। **जर्मन पैटे० संख्या** 971116, **दिसम्बर** 11, 1958
9. न्यूमैन, जार्ज ई०। **यू० एस० पैटे० संख्या** 3273631 **सित०** 20'66
10. श्रीवास्तव, पी० के० तथा श्रीवास्तव, एस० सी०। **प्रेषणाधीन**
11. श्रीवास्तव, एस० सी०; धर० पी; रोहेल्ला, आर० एस०; भादुरी, डी० तथा चट्टोराज, ए०। **प्रेषणाधीन**
12. धर पी०; रोहेल्ला, आर० एस० तथा श्रीवास्तव, एस० सी०। **प्रेषणाधीन**

Vijnana Parishad Anusandhan Patrika
Vol 15, No 1, January 1972, Pages 51-53

संघनित फास्फेटों पर पराश्रव्य तरंगों के प्रभाव पर टिप्पणी

ए० सी० चटर्जी तथा हरिहर नाथ भार्गव
लखनऊ विश्वविद्यालय, लखनऊ

[प्राप्त—जनवरी 8, 1971]

सारांश

उच्च आवृति वाली पराश्रव्य तरंगों (0·2, 0.25 तथा 0.5 मेगाचक्र/सेकंड) का प्रभाव उच्च अणुभारीय मेटाफास्फेटों के विखण्डन के लिये किया गया।

Abstract

A note on the effect of ultrasonic waves on condensed phosphates. *By* A. C. Chatterji and Hari Harnath Bhargava, Lucknow University, Lucknow.

The effect of high frequency ultrasonic waves (0.20, 0.25 and 0.5 megacycles per second) were tried on the splitting of high molecular metaphosphates.

अपने पूर्ववर्ती शोध पत्र में हमने[1] यह इंगित किया था कि

1. जब उच्च अणु भार वाले मेटाफास्फेट के जलीय विलयन को निम्न आवृति वाली पराश्रव्य तरंगों (25 किलो चक्र/सेकंड) से प्रभावित किया जाता है तो उसका वास्तविक विखंडन होता है। इससे श्यानता में दृष्टव्य ह्रास तथा विलयन की चालकता में कुछ वृद्धि होती है। पी-एच भी बढ़ जाता है लेकिन अल्प अपोहनीय यौगिक नहीं बनते।

2. विखण्डन का वेग औसत अणु भार की वृद्धि के साथ बढ़ता है।

3. आइसोब्यूटिल निष्कर्षण विधि द्वारा आर्थोफास्फेट परिमापन से यह सूचित होता है कि न्यून आवृति के पराश्रव्य किरणन से मेटाफास्फेट में से अर्थोफास्फेट विच्छिन्न नहीं होता।

चूँकि निम्न आवृति वाली पराश्रव्य तरगों से ही उच्च अणुभार वाला मेटाफास्फेट विखण्डित होता है अतः उच्च आवृति वाली पराश्रव्य तरंगों (0·20, 0·25 तथा 0·5 मेगाचक्र/सेकंड) के साथ प्रयोग किया गया।

प्रयोगात्मक

ग्रैहम लवण के कई नमूनों की जिनके औसत अणुभार 8000 से 2,0000 तक थे, परीक्षा की गई। उन्हें दुबारा आसवित जल में विलयित करके उनपर पराश्रव्य तरंगें प्रवाहित की गईं।

पराश्रव्य तरंगें मुलर्ड के उच्च आवृति पराश्रव्य उत्पादित्र द्वारा उत्पन्न की गईं। वे क्वार्ट्ज क्रिस्टलों से वांछित आवृति के रूप में निस्सृत हुईं। फिर ये जल में प्रवेश करके पतली दीवाल वाले काँच के फ्लास्क में रखे मेटाफास्फेट विलयन में से होकर गुजारी गईं। अवगाह का ताप 30° से० पर स्थिर रखा गया। किरणन के समय प्रेक्षित दोलन कैथोड धारा, एच० टी० वोल्ट तथा आर० एफ० निर्गम वोल्ट के मान प्रत्येक सारणी में अंकित हैं। उन्हें M_1, M_2 तथा M_3 द्वारा अंकित किया गया है।

इस प्रकार जो परिणाम प्राप्त हुये उन्हें सारणी के रूप में दिया जा रहा है।

सारणी 1

ग्रैहम लवण के विलयनों पर पराश्रव्य तरंगों का प्रभाव

आवृति 0·25 मेगाचक्र/सेकंड $M_1=0{\cdot}26-0{\cdot}34$ ऐम्पीअर;
$M_2=2{,}000-2200$ वोल्ट $M_3=3{\cdot}2-3{\cdot}6$ किलो वोल्ट

नमूना संख्या	औसत अणु भार	सान्द्रता %	विशिष्ट चालकता अनुपचारित	विशिष्ट चालकता उपचारित	विशिष्ट श्यानता अनुपचारित	विशिष्ट श्यानता उपचारित	श्यानता में ह्रास %
			म्हो $\times 10^{-3}$				
35	8,000	1	3·710	3·710	0·200	0·196	2·00
41	11,0ι0	1	3·652	3·652	0·296	0·298	2·36
66	18,600	1	3·350	3·350	0·540	0·535	0·93
65	20,600	1	3·382	3·382	0·590	0·584	1·02

सारणी 2

ग्रैहम लवण के विलयनों पर पराश्रव्य तरंगों का प्रभाव
आवृति 0·5 मेगाचक्र/सेकंड $M_1=0{\cdot}18-0{\cdot}22$ ऐम्पीअर;
$M_2=2{,}300-2{,}800$ वोल्ट $M_3=3{\cdot}2-3{\cdot}4$ किलो वोल्ट

नमूना संख्या	औसत अणुभार	सान्द्रता %	किरणन की अवधि (मिनट)	विशिष्ट चालकता अनुपचारित	विशिष्ट चालकता उपचारित	विशिष्ट श्यानता अनुप०	विशिष्ट श्यानता उप०	श्यानता में ह्रास %
				म्हो $\times 10^{-3}$				
51	13,700	1	30	3·430	3·43	0·371	0·366	1·35
61	15,200	1	30	3·57	3·57	0·422	0·418	0·95
54	19,100	0·88	30	...	...	0·478	0·469	1·88
55	14,000	4	60	11·84	11·84	0·88	0·866	1·75
55	14,000	0·5	60	3·421	3·421	0·249	0·246	1·20

सारणी 3

ग्रैहम लवण के विलयन में पराश्रव्य तरंगों का प्रभाव

आवृति 2 मेगाचक्र/सेकंड

$M_1 = 0{\cdot}28 - 0{\cdot}34$ ऐम्पीअर; $M_2 = 2{,}000 - 2200$ वोल्ट

$M_3 = 1{\cdot}4 - 1{\cdot}6$ किलो वोल्ट

नमूना संख्या	औसत परमाणु	सान्द्रता %	किरणन की अवधि (मिनट)	विशिष्ट चालकता अनुप० म्हो $\times 10^{-3}$	विशिष्ट चालकता उप०	विशिष्ट श्यानता अनुप०	विशिष्ट श्यानता उप०	श्यानता में ह्रास %
51	13,700	0·5	30	1·868	1·868	0·253	0.241	4·71
51	13,700	0·5	60	1·868	1·868	0·253	0·240	5·14
54	19,100	0·5	30	1·810	1·810	0·346	0·332	4·05

उपर्युक्त नमूनों में अन्त्य समूह अनुमापन से अणुभारों का निश्चयन भी किया गया। सोडियम मेटाफास्फेट काँच[2] द्वारा प्रदर्शित की जाने वाली मेटाक्रोमता का भी मापन किया गया। इन दोनों में कोई परिवर्तन नहीं देखा गया। साथ ही चालकताओं में भी कोई परिवर्तन नहीं हुआ अतः पराश्रव्य किरणन के फलस्वरूप अधिशोषित आयनों के विखण्डन की सम्भावना अथवा मुक्त आयनों के बहु आयनों द्वारा निरोध का भी निराकरण हो जाता है।

निर्देश

1. चटर्जी, ए० सी०, भार्गव, एच० एन०, तिवारी, के० के० तथा कृष्णन, पी० एस०। **आर्क० बायोकेमि० तथा बायोफिजि०,** 1959, **85,** 19

2. वैमे, जे० एम०। **जर्न० अमे० केमि० सोसा०** 3947, **69,** 3146

Vijnana Parishad Anusandhan Patrika
Vol. 15, No. 1, January 1972, Pages 55-61

त्र्यंगी तथा द्वयंगी द्रव मिश्रणों में मुक्त आयतन तथा अन्तराणुक मुक्त दैर्ध्य का पराश्रव्य अध्ययन

चन्द्रविजय चतुर्वेदी तथा शिवप्रकाश

रसायन विभाग, इलाहाबाद यूनिवर्सिटी, इलाहाबाद

[प्राप्त—जनवरी 6, 1971]

सारांश

ध्वनीय वेग की सहायता से दो त्र्यंगी तथा तीन द्वयंगी द्रव मिश्रणों में मुक्त आयतन तथा अन्तराणुक मुक्त दैर्ध्य का अध्ययन करके उन द्रवों के अणुओं में अन्योन्यक्रिया को समझाया गया है। संपीड्यता आधिक्य, मुक्त आयतन आधिक्य तथा अन्तराणुक मुक्त दैर्ध्य आधिक्य की गणना द्वारा भी इस अन्योन्यक्रिया को समझाने का प्रयत्न किया गया है।

Abstract

Ultrasonic study of free volume and intermolecular free length in ternary and binary liquid mixtures. *By* C. V. Chaturvedi and Sheo Prakash, Chemistry Department, Allahabad University.

Free volume and intermolecular free length in ternary and binany liquid mixtures have been studied by measuring the sound velocity and the same have been used to demonstrate the interaction between the molecules of these liquids. Excess compressibility, excess intermolecular free length and excess free volume have also been calculated to explain this interaction.

विशुद्ध द्रवों तथा द्वयंगी मिश्रणों में ध्वनीय वेग तथा रुद्धोष्म संपीड्यता पर पर्याप्त कार्य किया गया है। द्वयंगी मिश्रणों में मोल अंश में परिवर्तन होने पर वेग तथा संपीड्यता का जो असरल रेखात्मक आचरण पाया जाता है उसे अणुओं के आकार में अन्तर तथा अन्योन्यक्रिया की प्रबलता द्वारा समझाया जाता है। काउलगुड[1] तथा फोर्ट तथा मूर[2] ने संपीड्यता आधिक्य के ऋणात्मक या धनात्मक होने के एन्ट्रापी आधिक्य तथा मुक्त आयतन आधिक्य से तुलना की है। काउलगुड,[3] एवं भीमसेनाचार तथा सहयोगियों[4] ने मुक्त दैर्ध्य आधिक्य की गणना की और इसे अन्योन्यक्रिया की प्रबलता से संबंधित किया है। देशपांडे तथा भतगड्डे[5] ने भी द्वयंगी मिश्रणों में मुक्त आयतन आधिक्य की गणना करके

अन्योन्यक्रिया की प्रबलता से तुलनात्मक अध्ययन किया है। इस लेख में द्वयंगी तथा त्र्यंगी द्रव मिश्रण में अन्योन्यक्रिया को आधिक्य गुणों के आधार पर समझाने का प्रयत्न किया गया है।

आयरिंग तथा सहयोगियों के अनुसार[6] द्रव के अणु इतनी दूर-दूर वितरित रहते हैं कि उनके बीच में कुछ स्थान रिक्त रह जाता है। द्रव तथा वाष्प में ध्वनि वेग C_L और C_g, क्रमशः ज्ञात होने पर मुक्त आयतन, V_f की गणना हो सकती है।

$$V_f = V\left(\frac{C_g}{C_L}\right)^3 \qquad (1)$$

C_g का मान प्राप्त करने के लिये समीकरण निम्न प्रकार है :—

$$C_g = \left[\frac{C_p}{C_v}\cdot\frac{RT}{M}\left\{1+\frac{9}{128}\frac{P}{P_c}\cdot\frac{T_c}{T}\left(1-\frac{6\,T_c^2}{T^2}\right)\right\}\right] \qquad (2)$$

डोब्राट्ज[7] समीकरण द्वारा 20° से० पर ऊष्माधारिता C_p तथा C_v की गणना की गई। मिश्रण के लिये C_g को योगात्मक मान लिया गया है। मुक्त आयतन आधिक्य, V_f^E के लिये निम्न समीकरण प्रयुक्त होता है :—

$$V_f^E = \left(V_f\right)_{mix} - \sum X_n V_{fn} \qquad (3)$$

जबकि $n=1$, 2 द्वयंगी के लिये और 1, 2, 3 त्र्यंगी के लिये है। $(V_f)_{mix}$ मिश्रण का मुक्त आयतन है। X_n मिश्रण के अवयवों के मोल अंश तथा V_{fn} उनके मुक्त आयतनों को प्रकट करता है।

द्रवों में रिक्त स्थान की भौतिक अवधारणा के अनुसार अनादर्श मिश्रण का आयतन आधिक्य द्रवों में इस रिक्त स्थान की कमी अथवा वृद्धि द्वारा होता है। V_f की सैद्धान्तिक गणना बोंदी के समीकरण द्वारा होती है जो निम्न प्रकार है :

$$V_f = \tfrac{4}{3}\pi\, N\left(\frac{V_a}{\gamma}\right)^3 \qquad (4)$$

γ = प्रतिमोल तल क्षेत्रफल

V_a = मोलर प्राप्य आयतन

यदि अणु का ज्यामितीय आयतन B हो तो तल क्षेत्रफल $(36\,\pi\,N\,B^2)^{1/3}$ होगा। B का मान मोलर अपवर्तन द्वारा ज्ञात किया जाता है। प्राप्य आयतन का मान जैकाब्सन समीकरण द्वारा निकाला जाता है :

$$V_a = V_T - V_O \qquad (5)$$

सारणी 1

बेंजीन साइक्लोहेक्सेन एथेनाल

क्रमांक	बेंजीन का मोल अंश	साइक्लो हेक्सेन का मोल अंश	C_L m/s	C_g समीकरण 2 द्वारा	$\beta \times 10^{12}$ $cm^2/dyne$	V_f exp. समीकरण 1 द्वारा	V_f समीकरण 4 द्वारा	मुक्त दैर्घ्य प्रयोगात्मक $(L_f)_{exp.}$	मुक्त दैर्घ्य योगात्मक A°	β^E	V_f^E	L_f^E
1	0·00	0·20	1272	206·9	78·79	0·294	0·358	0·698	0·658	−9·99	−0·100	+0·040
2	0·20	0·20	1295	204·9	74·34	0·296	0·280	0·719	0·680	−9·51	−0·075	+0·039
3	0·40	0·20	1213	203·0	70·82	0·299	0·228	0·736	0·703	−8·09	−0·016	+0 033
4	0·60	0·20	1327	201·1	67·93	0·303	0·200	0·752	0·725	−5·49	+0 044	+0·027
5	0·66	0·20	1326	200·5	65·59	0·301	0·181	0·765	0·731	−6·90	+0·058	+0·034
6	0·80	0·20	1347	199·1	64·61	0·299	0·157	0·771	0·747	−4·43	+0·087	+0·024

सारणी 2

बेंजीन साइक्लोहेक्सेन ब्यूटैनाल

क्रमांक	बेंजीन का मोल अंश	साइक्लो हेक्सेन का मोल अंश	C_L m/s	C_g समीकरण 2 द्वारा	$\beta \times 10^{12}$ $cm^2/dyne$	V_f exp. समीकरण 1 द्वारा	V_f समीकरण 4 द्वारा	मुक्त दैर्घ्य प्रयोगात्मक $(L_f)_{exp.}$	मुक्त दैर्घ्य योगात्मक A°	β^E	V_f^E	L_f^E
1	0·00	0·20	1305	190·7	73·77	0·298	0·343	0·721	0·704	−3·66	−0·110	+0·017
2	0·16	0·20	1298	192·4	73·57	0·309	0·340	0·722	0·713	−2·19	−0·058	+0·009
3	0·16	0·36	1290	190·2	75·42	0·315	0·361	0·713	0·710	—	−0·009	+0·003
4	0·16	0·50	1286	188·4	76·00	0·315	0·354	0·710	0·708	−0·71	+0·029	+0·002
5	0·16	0·68	1272	186·0	77·74	0·320	0·380	0·702	0·706	+0·46	+0·082	−0·004
6	0·32	0·68	1270	187·6	76·68	0·327	0·360	0·707	0·715	+1·08	+0·132	—

सारणी 3 साइक्लोहेक्सेन-ऐसीटोन

ताप 35°से०

क्रमांक	साइक्लोहेक्सेन का मोल अंश	C_L m/s	$\beta \times 10^{12}$ सेमी०²/डाइन	मुक्त आयतन (समीकरण 1 से)	मुक्त दैर्ध्य L_f $A°$	β^E	$V_f{}^E$	$L_f{}^E$
1	0·00	1123	102·5	0·567	0·644			
2	0·30	1129	102·8	0·539	0·645	+3·71	+0·032	+0·012
3	0·35	1132	102·3	0·528	0·643	+3 80	+0·031	+0·012
4	0·40	1135	101·7	0·515	0·640	+3·96	+0·033	+0·011
5	0·50	1153	98·93	0·480	0·633	+2·37	+0·018	+0·007
6	0·70	1173	95·70	0·434	0·622	+1·10	+0·008	+0·004
7	1·00	1200	90·74	0·357	0·606			

सारणी 4 साइक्लोहेक्सेन-एथेनाल

क्रमांक	साइक्लोहेक्सेन का मोल अंश	C_L m/s	$\beta \times 10^{12}$ सेमी०²/डाइन	मुक्त आयतन (समीकरण 1 से)	मुक्त दैर्ध्य L_f $A°$	β^E	$V_f{}^E$	$L_f{}^E$
1	0·00	1120	102·7	0·666	0·645			
2	0·21	1123	102·8	0·647	0·645	+2·63	+0·046	+0 008
3	0·25	1126	102·4	0·634	0·644	+2·69	+0·045	+0·069
4	0·31	1128	102·3	0·623	0 643	+3·33	+0·052	+0·010
5	0·40	1143	99·79	0·580	0·635	+1·88	+0·037	+0·006
6	0·57	1167	95·92	0·509	0·623	+0·04	+0·019	+0·005
7	1·00	1200	90·74	0·357	0·606			

सारणी 5 ऐसीटोन-मेथैनाल

क्रमांक	साइक्लोहेक्सेन का मोल अंश	C_L m/s	$\beta \times 10^{12}$ सेमी०²/डाइन	मुक्त आयतन (समीकरण 1 से)	मुक्त दैर्ध्य L_f $A°$	β^E	$V_f{}^E$	$L_f{}^E$
1	0·00	1073	111·0	0·988	0·670			
2	0·24	1099	106·0	0·882	0·655	—2·9	—0·002	—0·009
3	0·29	1111	103·7	0·848	0·648	—4·82	—0·017	—0·015
4	0·35	1119	102·1	0·806	0·643	—589	—0·038	—0·018
5	0·45	1128	100·4	0·7643	0·637	—678	—0·035	—0·021
6	0·62	1133	99·47	0 6181	0·633	—6 24	—0 1[illegible]9	—0·021
7	1·00	1123	102·5	0·5675	0·644			

$V_t = T^O$ पर आयतन, V_0=परम शून्य पर आयतन । इसके अतिरिक्त $V_a = V - SB$ जबकि S टक्कर गुणक है । द्रव में ध्वनि वेग C_L के लिये शाफ समीकरण द्वारा S का मान निकाला जा सकता है ।

$$C_L = C_\infty \frac{SB}{V} \tag{6}$$

जबकि $C_\infty = 1600$ मीटर/सेकण्ड

समीकरण (6) विशुद्ध द्रवों के लिये उपयुक्त है । हमने मिश्रणों के लिये भी इसकी उपयोगिता दर्शाई है ।

$$\beta^E = \beta_{mix} - \Sigma X_n \beta_n \tag{7}$$

जहाँ $n = 1,2$ द्वयंगी के लिये तथा 1,2, 3 त्र्यंगी के लिये प्रयुक्त हैं ।

जैकाब्सन की अवधारणा के अनुसार मुक्त दैर्ध्य L_f की व्याख्या $_fL = \frac{2V_a}{\gamma}$ से की जाती है । उन्होंने रुद्धोष्म संपीड्यता तथा मुक्त दैर्ध्य में एक अर्ध मूलानुपाती सम्बन्ध भी निर्धारित किया है जो इस प्रकार है :

$$L_f = K_x \beta^{-\frac{1}{2}} \tag{8}$$

जहाँ K स्थिरांक है जो ताप पर निर्भर करता है । इस समीकरण की सहायता से मिश्रण के लिये L_f का मान निकाला गया है और सारणियों में (L_f) स्तम्भ में दिया गया है । $(L_f)_{ideal}$ की गणना भी की गई है ।

$$(L_f)_{ideal} = \Sigma X_n L_{fn} \tag{9}$$

जहाँ x_n मोल अंश तथा L_{fn} उनके मुक्त दैर्ध्य हैं । मुक्त दैर्ध्य आधिक्य के लिये निम्नलिखित समीकरण प्रयुक्त हुआ है :

$$L_f^E = (L_f)_{exp} - (L_f)_{ideal} \tag{10}$$

प्रयोगात्मक

बी० डी० एच० कोटि के द्रवों को उपयोग से पहले वाइसबर्गर द्वारा बताई मानक विधियों द्वारा आसवित कर लिया गया । घनत्व शीशी द्वारा प्रायोगिक ताप पर घनत्व के मान ज्ञात किये गये । 5 Mc/sec की आवृत्ति पर प्रकाश विवर्तन की विधि से ध्वनि का वेग निकाला गया । ध्वनि का स्रोत एक जनित्र था जिसमें दोलित्र इकाई तथा स्वर्ण लेपित क्वार्ट्ज क्रिस्टल की ट्रांसड्युसर इकाई थी जिसका व्यास एक इञ्च था । विशेष प्रकार से बनाये गये प्रकाश पात्र में प्रायोगिक द्रवों को रखकर उनपर फिल्टर की सहायता से मर्करी लैम्प द्वारा प्राप्त 3656-7A° तरंग दैर्ध्य का प्रकाश ध्वनि तरंगों के लम्बवत् डाला गया । विवर्तन फ्रिंजों का फोटोग्राफ ले लिया गया । प्रथम कोटि की फ्रिंजों के बीच की दूरी एक संतोलक द्वारा ज्ञात की गई ।

ध्वनि वेग C_L निम्नांकित समीकरण द्वारा, गणना करके प्राप्त किया गया

$$C_L = \frac{nf\lambda D}{d}$$

$n=1$ प्रथम कोटि की फ्रिंज

$f=5 Mc/Sec$ ध्वनि आवृत्ति

$\lambda=3656{\cdot}7 A^{\circ}$

D=फोटोग्राफी प्लेट की प्रायोगिक सेल से दूरी

d=फ्रिंजों के बीच की दूरी

ध्वनि वेग ज्ञात हो जाने पर संपीड्यता, β, की गणना की गई

$$\beta = \frac{1}{C^2_L \times \rho}$$ जबकि ϱ माध्यम का घनत्व है।

ध्वनि वेग में संभावित त्रुटि 0·15% थी। परिणामों को सारणी 1-5 में प्रदर्शित किया गया है।

परिणाम तथा विवेचना

बेंजीन-साइक्लोहेक्सेन-एथेनॉल तंत्र में समीकरण (1) द्वारा प्राप्त V_f का मान लगभग स्थिर है। समीकरण (4) से प्राप्त मान बेंजीन के मोल अंश वृद्धि के साथ घटता है। β^E के मान ऋणात्मक हैं और जब साइक्लोहेक्सेन का मोल अंश 0·2 और इथेनॉल का 0·8 है तो $-\beta^E$ उच्चतम है। सभी अनुपातों में $(L_f)_{exp} > (L_f)_{ideal}$ है। जब बेंजीन के मोल अंश में परिवर्तन किया जाता है तो मुक्त दैर्ध्य तथा ध्वनि वेग में रैखिक परिवर्तन होता है। दूसरे त्र्यंगी तंत्र में V_f का मान स्थिर रहता है और β^E काफी सीमा तक ऋणात्मक है। साथ ही साथ $(L_f)_{exp} > (L_f)_{ideal}$ है। फोर्ट तथा मूर[2] के अनुसार संपीड्यता आधिक्य का मान जैसे-जैसे अन्योन्य क्रिया की प्रबलता में वृद्धि होती है ऋणात्मक होता जाता है। β^E का मान प्रथम त्र्यंगी तंत्र में $-1{\cdot}11$ तक पाया गया है जिससे प्रबल अन्योन्य क्रिया की पुष्टि होती है। दूसरे तंत्र में भी अन्योन्य क्रिया होने का प्रमाण मिलता है।

द्वयंगी तंत्रों में साइक्लोहेक्सेन के साथ जब ऐसीटोन और एथेनाल मिले होते हैं तो सभी संघटनों पर आधिक्य गुणों के मान धनात्मक पाये गये हैं। मिश्रण के फलस्वरूप आयतन में वृद्धि होने के कारण ऐसा होता है। ऐसीटोन-मेथेनॉल में सभी आयतनों पर आधिक्य गुणों के मान ऋणात्मक हैं जिससे स्पष्ट होता है कि प्रबल अन्योन्य क्रिया होती है। $-\beta^E_1 - V^E_f$ तथा $-L^E_f$ के मान ऐसीटोन का मोल अंश 0·62 होने हर उच्चतम होते हैं। ऐसीटोन को नार्मल ब्यूटेनॉल, आइसो-ब्यूटेनॉल तथा एथेनाल के साथ मिश्रित करने पर इसी प्रकार ऋणात्मक मान प्राप्त होते हैं जिससे अन्योन्य क्रिया की पुष्टि होती है।

निर्देश

1. काउलगुड, एम० वी०। **त्सा० फिजि शेमी०**, 1963, **36**, 365
2. फोर्ट, आर० जे० तथा मूर, डब्लू। **ट्रांस० फैराडे सोसा०**, 1965, **61**, 2102

3. काउलगुड, एम० वी० । **अकूस्टिका**, 1960, **10**, 316

4. रेड्डी, के० सी०, भीमसेना चार, जे० तथा सुब्रह्मण्यम, एस० । **ट्रांस० फैराडे सोसा०**, 1962, **58**, 2352

5. देशपाण्डे, डी० डी० तथा भतगड्डे, एल० जी० । **जूर्न० फिजि० केम०**, 1968, **72**, 261

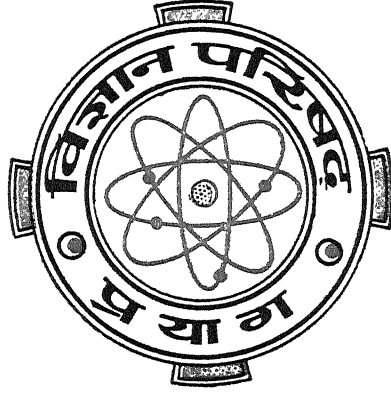
6. आयरिंग, एच० तथा सहयोगी । **जूर्न० केम० फिजि०**, 1937, **5**, 896

7. डोब्राट्ज, सी० जे० । **इण्ड० इंजी० केम०**, 1941, **33**, 759

8. जैकॉब्सन, बी० । **एक्टा केम० स्कैंड०**, 1952, **6**, 1485

Vijnana Parishad Anusandhan Patrika

विज्ञान परिषद् अनुसन्धान पत्रिका

Vol. 15 April 1972 No. 2

The Research Journal of the Hindi Science Academy

Vijnana Parishad, Thorn Hill Road, Allahabad, India.

विज्ञान परिषद् अनुसन्धान पत्रिका

भाग 15 | अप्रैल, 1972 | संख्या 2

विषय-सूची

Vijnana Parishad Anusandhan Patrika
Vol. 15, No. 2, April, 1972 Pages 63-69

ऐस्पार्टिक एवं ग्लुटैमिक अम्लों के द्वारा मरकरी के कीलेटों का क्रमबद्ध निर्माण

मुनेन्द्र कुमार सिंह तथा मनहरन नाथ श्रीवास्तव
रसायन विभाग, इलाहाबाद विश्वविद्यालय, इलाहाबाद

[प्राप्त—अप्रैल 20, 1971]

सारांश

ऐस्पार्टिक एवं ग्लुटैमिक अम्लों के द्वारा मरकरी (HgII) के कीलेटों के निर्माण का अध्ययन बेरम तथा इर्विंग एवं रोसोटी की विभवमापी विधि द्वारा किया गया है। $0 \cdot 1N$ सोडियम परक्लोरेट के माध्यम में 25° से० पर अम्लों के प्रोटॉनीकरण स्थिरांकों के मान क्रमश : log K_1^H 9·48, log K_2^H 3·75 (ऐस्पार्टिक अम्ल के लिये) तथा log K_1^H 9.45; log K_2^H 4·23 (ग्लुटैमिक अम्ल के लिये) प्राप्त हुए। यह ज्ञात हुआ कि इन दोनों अम्लों से Hg^{II} के द्वारा दो कीलेट ML और ML_2 बनते हैं तथा इनके क्रमबद्ध स्थायित्व स्थिरांकों के मान क्रमश : log K_1 6·94, log K_2 5·45 (ऐस्पार्टेट कीलेटों के लिये) और log K_1 6·30, log K_2 5·06 (ग्लुटैमेट कीलेटों के लिये) निकले।

Abstract

Stepwise formation of Hg(II) chelates with aspartic and glutamic acids. *By* M. K. Singh and M. N. Srivastava, Chemistry Department, University of Allahabad, Allahabad.

The metal chelates of Hg(II) with aspartic and glutamic acids have been studied potentiometrically employing methods of Bjerrum and Irving and Rossotti. The protonation constants for these acids in $0 \cdot 1N$ sodium perchlorate medium at 25°C are reported as log K_1^H 9.48, log K_2^H 3·75 (for aspartic acid) and log K_1^H 9. 45, log K_2^H 4.23 (for glutamic acid). It is clear from the studies that Hg (II) forms two chelates ML and ML_2, and their stepwise stability constants are reported as log K_1 6·94, log K_2 5·45 (for aspartate chclates) and log K_1 6·30, log K_2 5·06 (for glutamate chelates).

ऐस्पार्टिक तथा ग्लुटैमिक अम्लों के द्वारा अनेक धात्विक आयनों (यथा संक्रमण तत्वों[1,2]; क्षारीय मृदा तत्वों[3], तथा दुर्लभ मृदा तत्वों [4,5,6]) के कीलेटों के निर्माण का अध्ययन किया जा चुका है, जिनमें

वे द्विदंतुर अथवा त्रिदंतुर लिगैंड के रूप में आचरण करते हैं। प्रस्तुत प्रपत्र में ऐस्पार्टिक तथा ग्लुटैमिक अम्लों के साथ मरकरी (HgII) के कीलेटों के निर्माण का अध्ययन इर्विंग एवं रोसोटी द्वारा रूपांतरित कैलविन-त्रेरम की पी-एच-अनुमापन प्रविधि [7,8] द्वारा किया गया है।

प्रयोगात्मक

प्रयुक्त सामग्री : DL-ऐस्पार्टिक अम्ल (B. D. H.), L-ग्लुटैमिक अम्ल (B. D. H.), मरक्यूरिक क्लोराइड (ई० मर्क), परक्लोरिक अम्ल (रीडेल), सोडियम परक्लोरेट (रीडेल), सोडियम हाइड्राक्साइड (ई० मर्क)।

ऐस्पार्टिक तथा ग्लुटैमिक अम्लों के विलयनों का मानकीकरण सारेंशन की फॉर्मोल अनुमापन विधि द्वारा किया गया। मरकरी की सान्द्रता E.D.T.A. अनुमापन विधि[10] द्वारा ज्ञात की गई। सोडियम हाइड्राक्साइड विलयन को आक्सैलिक अम्ल के एक मानक विलयन के द्वारा पी-एच अनुमापन से मानकीकृत किया गया, और फिर उसका उपयोग परक्लोरिक अम्ल के विलयन के अनुमापन में किया गया। सभी विलयन कार्बन-डाइआक्साइड गैस से मुक्त द्विधा आसुत जल में बनाये गये। पी-एच का मापन लीड्स नार्थ्रप के पी-एच-मापी द्वारा 25° से० पर किया गया।

अनुमापन विधि :—निम्नलिखित मिश्रण तैयार किए गए :

(A) अम्ल (10 मिली० 0·5 M सोडियम परक्लोरेट तथा 5 मिली० 0·01M परक्लोरिक अम्ल), (B) **लिगैंड** (मिश्रण A तथा 10 मिली० 0·02M ऐस्पार्टिक अथवा ग्लुटैमिक अम्ल), (C) **संकर** (मिश्रण B तथा 5 मिली 0·01M मरक्यूरिक क्लोराइड विलयन)

प्रत्येक दशा में पूर्ण आयतन 50 मिली० कर लिया गया। इस प्रकार विलयनों की आयनिक सान्द्रता 0·1M सोडियम परक्लोरेट के बराबर हो गयी। इन A, B, और C मिश्रणों को पृथक पृथक कार्बोनेट से मुक्त 0·2N सोडियम हाइड्राक्साइड विलयन के द्वारा पी-एच-मापी विधि द्वारा अनुमापित किया गया। पी-एच अनुमापन वक्र चित्र 1a तथा 2a में प्रदर्शित हैं, जो कि क्रमशः मरकरी-ऐस्पार्टिक अम्ल तथा मरकरी-ग्लुटेमिक अम्ल निकायों से सम्बन्धित हैं।

परिकलन

ऐस्पार्टिक एवं ग्लुटैमिक अम्ल द्वि कार्बोक्सिलिक ऐमीनो अम्ल हैं, जिनका प्रथम वियोजन साधारण क्षीण है, परन्तु द्वितीय वियोजन ऐमीनो समूह की क्षारकीय प्रकृति के कारण अति क्षीण है। चैबरेक एवं मार्टेल[1] ने ऐस्पार्टिक अम्ल के लिए pK_1 तथा pK_2 मान क्रमशः 3·68 तथा 9·46 सूचित किये हैं। बैटिएव, लैरियोनोव तथा शुल्मैन[4] ने इसके वियोजन स्थिरांकों के मान क्रमशः $K_1=1{\cdot}35\times10^{-4}$ तथा $K_2=1{\cdot}35\times10^{-10}$ दिए हैं। परन्तु लुम्ब[3] एवं मार्टेल ने ऐस्पार्टिक तथा ग्लुटैमिक दोनों अम्लों के तीन तीन pK मान दिए हैं। वे इन अम्लों का वियोजन निम्नलिखित ढंग से प्रदर्शित करते हैं :

$$H_3A^+ \rightleftharpoons H^+ + H_2A \qquad (i)$$

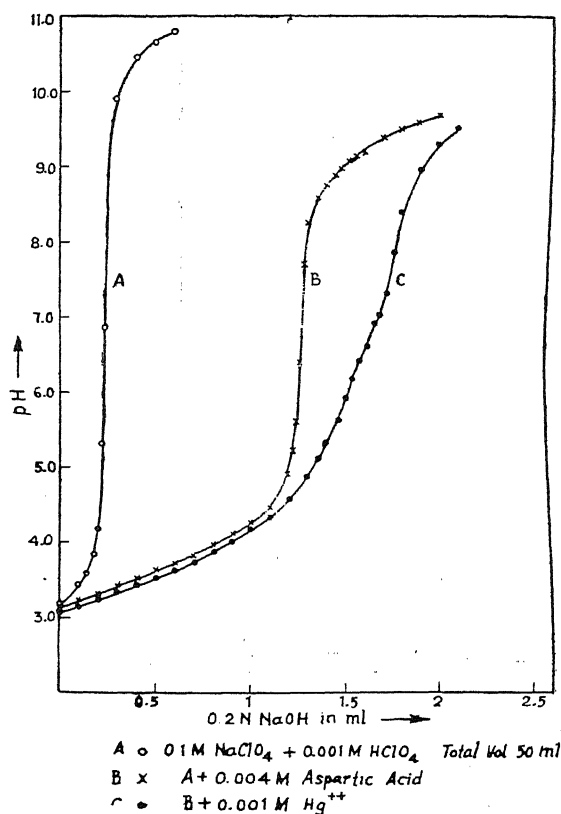
$$H_2A \rightleftharpoons H^+ + HA^- \qquad (ii)$$

$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^{--} \qquad (iii)$$

$0{\cdot}1N$ आयनिक सान्द्रता पर लुम्ब द्वारा प्रकाशित इन अम्लों के pK मान निम्नलिखित हैं :—

ऐस्पार्टिक अम्ल: pK_1 1·94, pK_2 3·70, pK_3 9·62

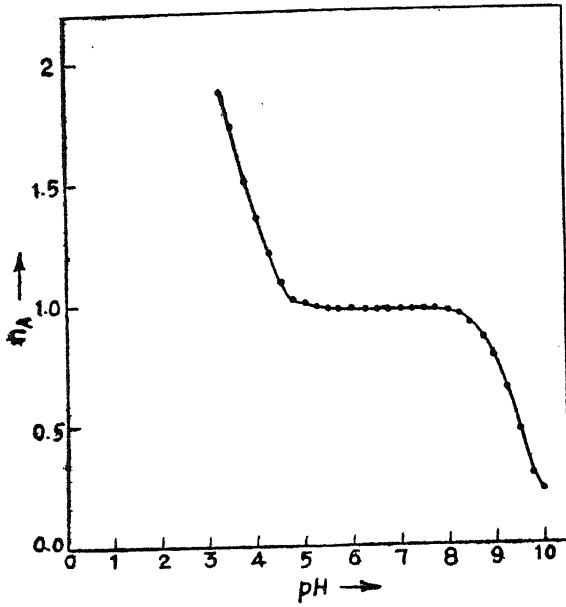
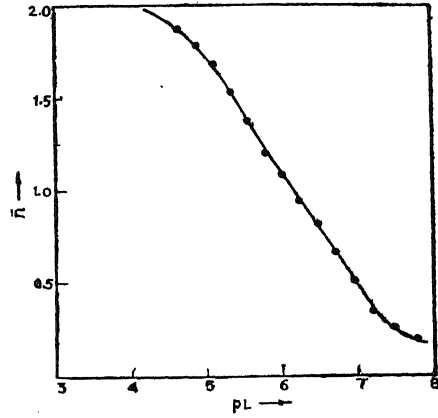
ग्लुटैमिक अम्ल: pK_1 2·30, pK_2 4·28, pK_3 9·67

परन्तु इन लिगैंडों से बने संकरों के स्थायित्व स्थिरांक की गणना में pK_1 के उपयोग की आवश्यकता शायद ही कभी पड़ती है[3], क्योंकि जिस पी-एच पर संकरों का निर्माण होता है उस पर इसकी कोई सार्थकता नहीं होती।

चित्र 1a: Hg(II)-ऐस्पार्टिक अम्ल निकाय

यदि पूर्ण रूप से वियोजित ऐस्पार्टेट तथा ग्लुटैमेट आयनों को L^{2-} से निरूपित किया जाये, तो लिगैंड L^{2-} से प्रोटॉनों के संयोजन को निम्नलिखित चरणों द्वारा प्रदर्शित किया जा सकता है:–

$$L^{2-} + H^+ \rightleftharpoons LH^- \quad \text{(i)}$$

$$LH^- + H^+ \rightleftharpoons LH_2 \quad \text{(i)}$$

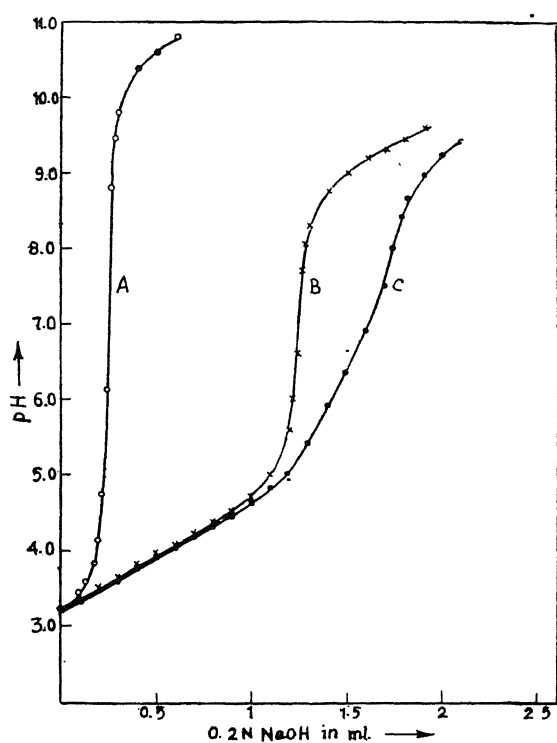
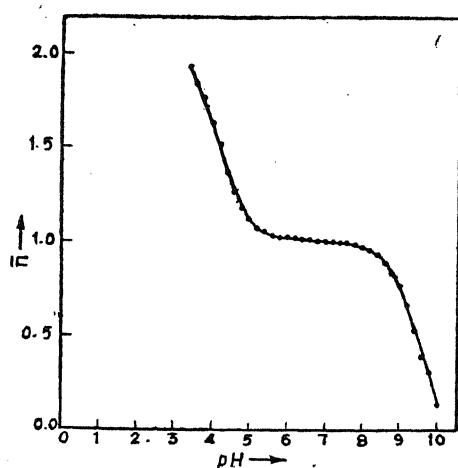
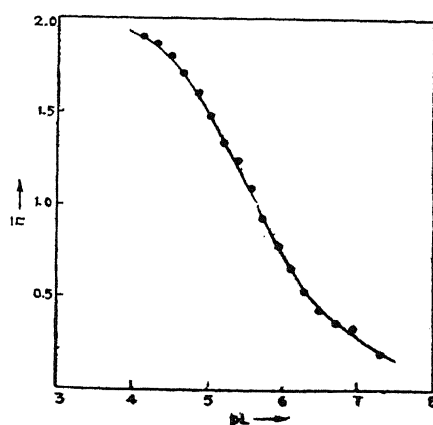
K_1^H तथा K_2^H इनके क्रमानुसार प्रोट्रॉनीकरण स्थिरांक होंगे, जिनका परिकलन इर्विंग एवं रोसोटी[8] की विधि के द्वारा किया जा सकता है। चित्र 1a तथा 2a के A और B वक्रों की सहायता से

चित्र 1b : ऐस्पार्टिक अम्ल निकाय के लिए प्रोटान लिगैंड का निर्माण वक्र

चित्र 1c : Hg(II)-ऐस्पार्टेट कीलेट का निर्माण वक्र

$\bar{n}A$ का परिकलन निम्नांकित समीकरण के अनुसार किया गया है :

$$\bar{n}_A=\left\{yT_L+\frac{(V'-V'')\,(N+E^\circ)}{(V^\circ+V')}\right\}\Big/\;T_L \qquad (1)$$

जिसमें y वियोजनीय प्रोटॉनों की संख्या है (ऐस्पार्टिक तथा ग्लुटैनिक अम्लों में $y=2$), V' तथा V'' समान पी-एच पर क्रमशः अम्ल (वक्र A) तथा लिगैंड (वक्र B) के अनुमापन में प्रयुक्त N सान्द्रता वाले क्षार के विलयन के आयतन हैं, E° परक्लोरिक अम्ल की सान्द्रता है, T_L लिगैंड की पूर्ण सान्द्रता है, और V_0 प्रारम्भिक समस्त आयतन है।

चित्र 1b तथा 2b में प्रोटॉन-लिगैंड संकरों के निर्माण वक्र प्रदर्शित हैं। परिकलित K_1^H तथा K_2^H के मान सारणी 1 में अंकित हैं।

इसी प्रकार धात्विक आयनों तथा लिगैंड से निर्मित कीलेटों के निर्माण को भी कई चरणों में निरूपित कर सकते हैं।

चित्र 2a: Hg (II)-ग्लुटैमिक अम्ल निकाय

चित्र 2b : ग्लुटैमिक अम्ल के लिए प्रोटान लिगैंड निकाय का निर्माण वक्र

चित्र 2c: Hg(II)-ग्लुटैमेट कीलेट का निर्माण वक्र

$$M + L \rightleftharpoons ML \quad \text{(i)}$$

$$ML + L \rightleftharpoons ML_2 \quad \text{(ii)}$$

जहाँ M से Hg^{++}, तथा L से ऐस्पार्टेट एवं ग्लुटैमेट आयनों का बोध होता है (सरलता के लिए आयनों के आवेशों को छोड़ दिया गया है)।

इन कीलेटों के क्रमबद्ध स्थायित्व स्थिरांकों, K_1 तथा K_2, का परिकलन, $\bar{n}$ तथा P^L के मध्य खींचे उनके निर्माण-वक्रों (चित्र $1c$ तथा $2c$) के द्वारा किया गया है। $\bar{n}$ के मानों की गणना चित्र $1a$ तथा $2a$ के वक्रों B तथा C की सहायता से इर्विंग एवं रोसोटी[8] के समीकरण के अनुसार की गई है।

$$n=(V'''-V'')\ \{N+E^\circ+T_L\ (y-\bar{n}_A)\}/(V^\circ+V'')\bar{n}_A\ T_m \quad (2)$$

जिसमें V''' उसी पी-एच पर जिस पर $\bar{n}_A$ की गणना की गई है, संकर के अनुमापन में (वक्र c) प्रयुक्त क्षार का आयतन है, तथा T_m धात्विक आयन की पूर्ण सान्द्रता बताता है।

मुक्त लिगैंड घातांक pL की गणना निम्नांकित समीकरण के द्वारा की गई:—

$$pL=\log_{10}\left\{\sum_{J=0}^{J=J} P\beta_J^H\left(\frac{1}{\text{antilog } B}\right)^J \Big/ (T_L-n\,T_m)\right\} \quad (3)$$

जिसमें $P\beta_J^H$ प्रोटॉन-लिगैंड संकर का पूर्ण प्रयोगात्मक स्थायित्व स्थिरांक है तथा B विलयन का पी-एच है।

विवेचना

ऐस्पार्टिक तथा ग्लुटैमिक दोनों ही अम्लों में $\bar{n}_A$ के मान 0 से 2 के बीच हैं, और उनके निर्माण वक्र ($\bar{n}_A$ तथा पी-एच के मध्य; चित्र $1b$ तथा $2b$) सममित हैं। K_1^H/K_2^H का अनुपात $>10^4$ है, अतः उनका परिकलन अर्द्ध $\bar{n}_A$ के मानों पर अंतर्वेशन, तथा $\bar{n}_A$ के विभिन्न मानों पर अंतर्वेशन, दोनों विधियों से किया गया है। परिणाम सारणी 1 में अंकित हैं।

इसी प्रकार मरक्यूरिक आयन-लिगैंड के निकायों में भी निर्माण वक्रों (चित्र 1c तथा 2c) में $\bar{n}$ का अधिकतम मान लगभग 2 तक पहुँच जाता है जिससे दो कीलेट ML तथा ML_2 के क्रमबद्ध बनने का निर्देश होता है। K_1/K_2 का अनुपात $10^{2.5}$ से कम देखा गया है अतः इन स्थायित्व स्थिरांकों, K_1 तथा K_2, का परिकलन परिशुद्धि पद विधि (correction term method) द्वारा किया गया। परिणाम सारणी 2 में अंकित हैं।

सारणी 1 ऐस्पार्टिक एवं ग्लुटैमिक अम्लों के प्रोटॉनीकरण स्थिरांक
(ताप 25° से०, μ=0·1 M $NaClO_4$)

विधि	ऐस्पार्टिक अम्ल			ग्लुटैमिक अम्ल		
	$\log K_1^H$	$\log K_2^H$	$\log \beta_2^H$	$\log K_1^H$	$\log K_2^H$	$\log \beta_2^H$
अर्द्ध $\bar{n}_A$ मानों पर अंतर्वेशन के द्वारा	9·50	3·76	13·26	9·46	4·25	13·71
$\bar{n}_A$ के विभिन्न मानों पर अंतर्वेशन के द्वारा	9·46	3·74	13·20	9·43	4·22	13·64
मध्यमान	9·48	3·75	13·23	9·45	4·23	13·68

सारणी 2 : मरकरी (HgII) के ऐस्पार्टेट एवं ग्लुटैमेट कीलेटों के स्थायित्व स्थिरांक (ताप 25° से, $\mu = 0{\cdot}1\ M\ NaClO_4$)

विधि	ऐस्पार्टेट कीलेट			ग्लुटैमेट कीलेट		
	$\log K_1$	$\log K_2$	$\log \beta_2$	$\log K_1$	$\log K_2$	$\log \beta_2$
अर्द्ध $\bar{n}$ मानों पर अंतर्वेशन के द्वारा	6·98	5·40	—	6·36	5·00	—
द्वारा परिशुद्धि पद विधि	6·94	5·45	12·39	6·30	5·06	11·36

इस प्रसंग में यह उल्लेखनीय है कि ऐस्पार्टिक अम्ल की अपेक्षा ग्लुटैमिक अम्ल के साथ कीलेटों का निर्माण कुछ उच्चतर पी-एच० पर होता है। इसी प्रकार ग्लुटैमेट कीलेटों का स्थायित्व भी ऐस्पार्टेट कीलेटों की अपेक्षा कम है जिसका कारण संभवतः उसका बड़ा आकार एवं फलस्वरूप त्रिविमविन्यासी प्रभाव है।

निर्देश

1. चैबरेक, एस० जूनियर, तथा मार्टेल, ए०ई०। **जर्न० अमे० केमि० सोसा०**, 1952, **74**, 6021.
2. ली, एन० सी०, तथा डूडी, ई० । **जर्न० अमे० केमि० सोसा०**, 1952, **74**, 4184.
   पेराँ,डी० डी० **जर्न० केमि० सोसा०**, 1959, 290.
3. लुम्ब, आर० ई०, तथा मार्टेल, ए० ई० । **जर्न० फिजि० केमि०**, 1953, **57**, 690.
4. बैटिएव, एम०, लैरियोनोव, एस० वी०, तथा शुल्मैन, वी० एम० । **जर्न० निआर्गेन खिम०**, 1961, **6**, 153.
5. सिफोला, एम०, टोम्पा, ए० एस०, सलियानो, ए० वी०, तथा जेन्टिल, पी० एस० । **इनआर्ग० केमि०**, 1962, **1**, 290.
6. क्रिस, ई० ई० । **उक्र० खिम० जर्न०**, 1964, **31** (4), 328.
7. कैल्विन, एम० तथा विल्सन, के० डब्लू० । **जर्न० अमे० केमि० सोसा०**, 1954, **67**, 2003.
8. इर्विंग, एच०, तथा रोसोटी, एच० एस० । **जर्न० केमि० सोसा०**, 1953, 3397; 1954, 2904.
9. हाक, पी० बी०, ओसर, बी एल०, । तथा समर्सन, डब्लू एच० **प्रैक्टिकल फिजियालाजिल केमिस्ट्री, मेकग्रा हिल, न्यूयार्क**, 1951, 837.
10. बेलचर, एफ० जे० । The Analytical uses of EDTA, डी० वान० नास्ट्रंड कम्पनी, न्यूयार्क 164.

Vijnana Parishad Anusandhan Patrika
Vol. 15, No. 2, April, 1972, Pages 71-78

बिहार में लाल-मिर्च के वाइरस रोग

अरुण कुमार मिश्र

वनस्पति विज्ञान विभाग, मिथिला कॉलेज, दरभंगा

[प्राप्त—जनवरी 28, 1971]

सारांश

प्रस्तुत लेख में बिहार राज्य के विभिन्न भागों के सर्वेक्षण के आधार पर मिर्च के वाइरस रोग के विस्तार, रोग पर वातावरण के प्रभाव, तथा फसल को वाइरस रोगों से होने वाली हानि का वर्णन है।

Abstract

Virus diseases of chilies in Bihar. *By* A. K. Misra, Botany Department, Mithila College, Darbhanga.

The present communication refers to the survey report of virus diseases of chillies from different parts of the State of Bihar, effect of enviromental conditions on disease development, and losses to the chilli crop due to virus diseases.

लाल-मिर्च (Capsicum sp.) के वाइरस रोगों से आक्रान्त होने की पहली सूचना हिगिन्स (1923) ने जार्जिया से दी। भारत और ब्रह्मा में सबसे पहले लाल-मिर्च के मोजैक रोग को मैकरी (1924) ने देखा। फिर दुनिया के अधिकांश भागों में यह रोग पाया गया। भारत में कुलकर्णी (1924), ट्यूकर (1925), उप्पल (1929, 1940), लाल (1949), झा (1953), झा और रायचौधरी (1956), जॉन (1957), स्वामीनाथन् (1959), वासुदेव (1959), पट्टारुद्रिया (1959), आनंद (1960), भार्गव और जोशी (1960), रामकृष्णन् (1961), नरियानी और शास्त्री (1958, 1961, 1946), रायचौधरी और मिश्र (1962, 1964), मिश्र (1965), मिश्र और रायचौधरी (1965), चड्ढा (1966), कपूर (1967), मिश्र और झा (1967), आंजेन्युलु और अप्पाराव (1967), मिश्र (1968, 1970) इत्यादि ने लाल-मिर्च के वाइरस रोगों पर काम किया है। बिहार में लाल-मिर्च की खेती पर वाइरस रोगों के प्रभाव का वर्णन इस प्रपत्र में किया जावेगा।

लाल-मिर्च अमेरिका के चिली नामक स्थान से पूरी दुनिया में फैला। भारत में बिहार राज्य का मिर्च पैदा करने में मुख्य स्थान है। प्रत्येक वर्ष इस राज्य में लगभग 15-20 हजार टन सूखी लाल-मिर्च का उत्पादन 80 हजार एकड़ में होता है। इस प्रकार प्रति एकड़ औसत उपज 2 क्विंटल है। वाइरस रोगों के कारण मिर्च की उपज कम होती जा रही है।

दरभंगा, मुजफ्फरपुर और मुंगेर, ये तीन जिले बिहार में मिर्च की खेती के लिये प्रसिद्ध हैं जिनमें कुल क्षेत्रफल का 60% यहीं पर पाया जाता है।

1966-68 में दरभंगा, मुजफ्फरपुर और मुंगेर में लाल-मिर्च की खेती के प्रमुख स्थानों का सर्वेक्षण किया गया। इन जिलों में से 10-10 नमूने के प्लाट लेकर सर्वेक्षण किया गया। रोगग्रस्त और स्वस्थ पौधों की संख्या ज्ञात की गई। रोगग्रस्त पौधों को रोग के लक्षणों के आधार पर अनेक वर्गों में बाँटा गया।

सारणी 1

जिला मुंगेर में रोग का सर्वेक्षण

स्थान	प्लाट संख्या	रोग का प्रतिशत	
गढ़पुरा	1	18·5	(विस्तृत विवरण अगली सारणी में)
	2	23·4	
	3	21·2	
खगड़िया	1	22·4	(विस्तृत विवरण अगली सारणी में)
	2	20·2	
	3	17·1	
बेगू सराय	1	27·0	(विस्तृत विवरण अगली सारणी में)
	2	24·5	
	3	21·5	
	4	16·5	

सारणी 2

मुंगेर जिले के रोगग्रस्त क्षेत्रों का विस्तृत विवरण

रोग	गढ़पुरा	खगड़िया	बेगूसराय
मोज़ैक	32	6	2
पत्तियों का टेढ़ा-मेढ़ा होना	97	86	20
पत्तियों का छोटा होना	6	39	2
पौधों का छोटा होना	0	24	10
पत्तियों के किनारों का मुड़ना	26	28	2
पत्तियों का सूखना	0	0	1
स्वस्थ पौधे	700	631	100
योग	861	814	137
रोग का प्रतिशत	18·5	22·4	27·0

सारणी 3

जिला दरभंगा में रोग का सर्वेक्षण

स्थान	प्लाट संख्या	रोग का प्रतिशत
महथौर	1	31·5 (विस्तृत विवरण अगली सारणी में)
	2	13·9
	3	62·0
	4	11·1
	5	64·2
समस्तीपुर	1	25·4 (विस्तृत विवरण अगली सारणी में)
	2	40·6
	3	59·2
	4	41·4
	5	21·7

सारणी 4

जिला दरभंगा में किये गये सर्वेक्षण का विस्तृत विवरण

रोग	महथौर	समस्तीपुर
मोज़ैक	0	71
पत्तियों का टेढ़ा-मेढ़ा होना	25	65
पत्तियों के किनारों का मुड़ना	3	17
पौधों का छोटा होना	2	14
पत्तियों का छोटा होना	0	9
स्वस्थ पौधे	65	524
योग	95	700
रोग का प्रतिशत	31·5	25·4

सारणी 5

जिला मुजफ्फरपुर रोग का सर्वेक्षण

स्थान	प्लाट संख्या	रोग का प्रतिशत	
खबरा	1	28·5	(विस्तृत विवरण अगली सारणी में)
हाजीपुर	2	87·1	
	1	87·1	(विस्तृत विवरण अगली सारणी में)
	2	47·1	
	3	72·1	

ढ़ोली	1	80·1	(विस्तृत विवरण अगली सारणी में)
	2	59·6	
	3	76·3	
कन्हौली	1	29·0	(विस्तृत विवरण अगली सारणी में)
	2	39·9	

सारणी 6

जिला मुजफ्फरपुर में किये गये सर्वेक्षण का विस्तृत विवरण

रोग	खबरा	हाजीपुर	ढ़ोली	कन्हौली
मोज़ैक	31	3	48	30
पत्तियों का टेढ़ा-मेढ़ा होना	17	21	242	35
पत्तियों का छोटा होना	700	0	34	20
पत्तियों के किनारों का मुड़ना	300	0	16	16
पौधों का छोटा होना	20	3	30	0
स्वस्थ पौधे	732	4	250	213
योग	1800	31	620	300
रोग का प्रतिशत	87·1	87·1	59·6	29·0

ऊपर दिये गये आँकड़ों से अनुमान लगता है कि रोग का प्रतिशत विभिन्न स्थानों में अलग-अलग है। फिर भी जो निष्कर्ष निकाले जा सकते हैं वे हैं :

(1) रोग का प्रतिशत मुंगेर में 16·5-27·0; दरभंगा में 11·1-64·2; और मुजफ्फरपुर में 29·0-87·1 है।

(2) रोग का औसत प्रतिशत मुंगेर में 21·23; दरभंगा में 37·10 और मुजफ्फरपुर में 60·59 है।

मुंगेर में सबसे कम क्षेत्रफल में दरभंगा और मुजफ्फरपुर के बराबर मिर्च पैदा होती है इसी लिये मुंगेर में रोग का प्रतिशत कम हो सकता है। सरकार की ओर से भी मुंगेर जिले में मिर्च की खेती को प्रोत्साहन दिया जाता है। वहाँ के किसान उन्नत किस्म के पौधे लगाते और सुधरी विधियों से खेती करते हैं। दरभंगा और मुजफ्फरपुर में सुविधायें उपलब्ध नहीं हैं।

सर्वेक्षण में मिर्च की जो किस्में खेतों में लगी मिलीं वे हैं—सूरजमणि, पटनई, कमरंग, कैलिफोर्नियन वंडर, चेरी रेड, NP 5-15, NP 46, WB/C 30 A, पूना लोकल, BRS 81 A, BRS 37, NP 23, BRS 60, भोस, तथा गोसपुरिया।

रोग पर वातावरण का प्रभाव

रोग के प्रतिशत और उसके विकास पर वातावरण का प्रभाव पड़ता है। ऋतु-परिवर्तन के साथ रोगग्रस्त पौधों की संख्या में अन्तर आता है। इसे देखने के लिये 100 मिर्च के पौधों का एक प्रयोगात्मक प्लाट तैयार किया गया जिसमें 20 महीनों तक रोगग्रस्त और स्वस्थ पौधों की संख्या का लेखा-जोखा रखा गया।

सारणी 7

रोग और वातावरण

विभिन्न महीनों में पौधों की संख्या (1966-67)

पौधों के प्रकार	मई	अगस्त	नवम्बर	फ़रवरी	मई	अगस्त
रोगग्रस्त	18	48	70	71	71	80
स्वस्थ	82	52	30	30	29	20

पौधे जब महीने भर के हुए तभी से इनका हिसाब रखा गया। पौधों में रोग प्राकृतिक कारणों से हुआ। पहले तीन महीनों में केवल 18 पौधे रोगग्रस्त हुए। फिर अगले तीन महीनों में 30 ग्रस्त हुये। नवम्बर तक 70 पौधे रोगग्रस्त हो गये। जाड़ों में रोग का प्रसार नहीं बढ़ा। गर्मियों में भी रोग नहीं बढ़ा किन्तु अगस्त से नवम्बर तक रोग तेजी से फैलता रहा। नमी और सामान्य शीत से रोग के फैलने में मदद मिली है। रोग फैलाने वाले कीड़े भी इन महीनो में अधिक क्रियाशील रहे।

मुंगेर में सबसे कम रोग फैलता है और उपज सर्वाधिक होती है। मुजफ्फरपुर में सर्वाधिक रोग फैलता है। दरभंगा में मुंगेर से अधिक किन्तु मुजफ्फरपुर से कम रोग फैलता है। दरभंगा में सबसे अधिक क्षेत्रफल में मिर्चे की खेती की जाती है किन्तु उसकी उपज मुंगेर और मुजफ्फपुर के बराबर ही होती है। ऐसा अनुमान है कि तीनों जिलों की मिट्टी की किस्म के अन्तर के कारण ऐसा होता है। मिट्टी की अम्लता, उसकी क्षारकीयता, मिट्टी में वर्तमान तत्व भी मिर्च की उपज और रोग पर प्रभाव डालते हैं। सारणी 8 से इन बातों का स्पष्टीकरण हो जाता है।

सारणी 8

मिट्टी का विश्लेषण

जिले	मिट्टी का पी एच	मिट्टी की किस्म	CNPK अनुपात
दरभंगा	8·6	बलुही दुमट	1200 : 85 : 3 : 700
मुंगेर	7·4	दुमट बालू	1400 : 75 : 7 : 200
मुजफ्फरपुर	8·6	बलुही दुमट	1100 : 90 : 5 : 200

रोग से हानि

वाइरस रोगों से मिर्च के पौधों को जनन और कायिक दोनों प्रकार की हानि होती है। रोग-ग्रस्त पौधे साधारणतः बौने रह जाते हैं। लाल मिर्च (Capsicum annuum L.) की NP 46 किस्म से निम्नलिखित प्रयोग किये गये।

100 पौधों को 10 पंक्तियों में 10-10 की संख्या में लगाया गया। उनमें प्रतिदिन एकबार पानी दिया गया। तीन महीने बाद उनमें से अधिकांश पौधे रोगग्रस्त हो गये। मोजैक, पत्ती का टेढ़ा-मेढ़ा हो जाना, पत्ती का मुड़ जाना, पौधों का छोटा हो जाना; ये सारे लक्षण प्रकट हुए। सारणी 9 से वाइरस रोग के कारण पौधों के आकार पर जो प्रभाव पड़ते हैं उनका विवरण मिलेगा।

सारणी 9

वाइरस रोगों के कारण मिर्च के पौधों की ऊँचाई

स्वस्थ पौधे	पौधों की ऊँचाई (सेमी०)	रोगग्रस्त पौधे	पौधों की ऊँचाई (सेमी०)
1	78	1	61
2	81	2	56
3	92	3	32
4	72	4	70
5	77	5	80
6	74	6	49
7	75	7	37
8	81	8	72
9	90	9	41
10	80	10	79

रोगग्रस्त पौधों की ऊँचाई स्वस्थ पौधों का तीन-चौथाई है। जब फूल और फल बनने का समय आता है तो रोग का प्रभाव और स्पष्ट हो उठता है। अक्सर रोगग्रस्त पौधों में फल-फूल लगते ही नहीं। सारणी 10 में स्वस्थ एवं ग्रस्त पौधों में फलों की संख्या की तुलना की गई है।

सारणी 10

वाइरस रोगों के कारण फलों की संख्या पर प्रभाव

स्वस्थ पौधे	फलों की संख्या	रोगग्रस्त पौधे	फलों की संख्या
1	36	1	6
2	48	2	3
3	37	3	12

4	29	4	15
5	40	5	7
	औसत 34·0		**औसत** 8·6

इस प्रकार, स्वस्थ पौधों में रोगग्रस्त पौधों की अपेक्षा कम से कम 4 गुना अधिक फल लगते हैं। सारणी 11 में फलों के आकार और भार का विवरण है।

सारणी 11

वाइरस रोगों के कारण फलों के आकार और भार पर प्रभाव

स्वस्थ पौधे	फलों का आकार (सेमी०)	फलों का भार (ग्रा०)	रोगग्रस्त पौधे	फलों का आकार (सेमी०)	फलों का भार (ग्रा०)
1	5·3	1·850	1	3·4	1·850
2	4·7	2·185	2	4·2	2·010
3	4·3	2·010	3	5·1	1·816
4	6·1	1·860	4	4·7	1·750
5	4·5	2·325	5	5·3	2·090
माध्य	आकार 5 सेमी० भार 2·086 ग्रा०		**माध्य**	आकार 4·6 सेमी० भार 1·903 ग्रा०	

इससे पता लगता है कि रोगग्रस्त फलों के भार और आकार में स्वस्थ फलों की तुलना में विशेष अंतर नहीं रहता। परन्तु रोगग्रस्त पौधों में लगने वाले फलों की संख्या कम हो जाने से उपज में काफी ह्रास आ जाता है।

यदि हम यह मान लें कि 100 में से 20 पौधे (जो कि सर्वेक्षण के आधार पर कम ही है) रोगग्रस्त रहते हैं और रोगग्रस्त पौधे स्वस्थ पौधों का चौथाई फल उत्पन्न करते हैं तो उपज में 15% की हानि हुई। पूरे बिहार राज्य में मिर्च की पैदावार 15 हजार टन है और प्रति एकड़ मिर्च की उपज 2 क्विंटल है। इस प्रकार वाइरस रोगों के कारण कुल मिलाकर 2,250 टन कम उपज होती है। यदि लाल मिर्च का मूल्य पाँच रुपये प्रति किलोग्राम रखा जाये तो प्रतिवर्ष लगभग 52 करोड़ रुपये की हानि होती है। वास्तविक क्षति तो इससे कहीं अधिक होती होगी।

कृतज्ञता-ज्ञापन

लेखक विश्वविद्यालय अनुदान आयोग का आर्थिक सहायता के लिए आभारी है।

निर्देश

1. आनंद, जी० पी० एस० । — **इंडियन फाइटोपैथ०**, 1962, **14** (**2**) : 113.
2. अंजान्युलु, ए० तथा अप्पाराव ए० । — **वही**, 1967, **20** (**4**), 388.
3. उप्पल, बी० एन० । — **इंटरनैश० बुले० प्लैंट प्रोटेक्शन**, 1929, **3**, 99
4. वही । — **आई० सी० ए० आर० प्रगति रिपोर्ट**, 1940 13-14.
5. कपूर, एस० पी० । — **आई०सी०ए० आर० बुलेटिन**, 1967, संख्या 12.
6. चड्ढ़ा, के० सी० । — व्यक्तिगत सूचना, 1966 ।
7. जॉन, वी० टी० । — **जर्नं० मद्रास युनि०**, 1957, **7** (**B 2-3**), 373.
8. झा, अ० । — शोध प्रबन्ध, **आई०ए० आर० आई०**, नई दिल्ली, 1953.
9. झा, अ० तथा रायचौधरी, एस० पी० । — **इंडियन जर्नं एग्रि० रिस०**, 1956, **26** (2), 217
10. नरियानी, टी०के० तथा शास्त्री, के०एस०एम० । — **इंडियन फइटोपैथ०**, 1964, **15** (**2**), 173.
11. भार्गव, के० एस० तथा जोशी, आर० डी० । — **इंडियन जर्न माइक्रोबायो०**, 1961, **1** (**2**), 96.
12. मिश्र, एम० डी० । — **वही**, 1965, **3** (**2**), 77.
13. मिश्र, अरुण कुमार । — **पी० एच-डी० थीसिस**, मुजफ्फरपुर, 1968.
14. मिश्र, अरुण कुमार तथा झा, ए० । — **इंडियन फाइटोपैथ०**, 1967, **20** (**4**), 387.
15. मिश्र, अरुण कुमार । — **उपज**, 1968, **9** (**12**), 53.
16. मिश्र, अरुण कुमार । — **प्रोसी० बिहार एकेड० एग्रि० साइंस**, 1968, **16** (**2**), 1.
17. मिश्र, अरुण कुमार । — **जर्नं० तिरहुत कालेज एग्रि०**, 1970, **4**, 38.
18. राम कृष्णन्, के० । — **जर्नं० इंडियन बोटै० सोसा०**, 1961, **40** (**1**), 12.
19. रायचौधरी, एस० पी० । — **इंडियन जर्न एक्सपेरिमें० बायो०**, 1964, **2** (**4**), 190.
20. वासुदेव, आर० एस० । — **इंडियन फाइटोपैथ०**, 1959, (**12**), 7.
21. स्वामीनाथन, एम० एस० । — **जेनेटिका**, 1959, **30** (1/2), 136.

Vijnana Parishad Anusandhan Patrika
Vol 15, No 2, April, 1972, Pages 79-83

जोशी प्रभाव का उच्च ताप पर अध्ययन

जगदीश प्रसाद

रसायन विभाग, मेरठ कॉलेज, मेरठ

[प्राप्त—सितम्बर 13, 1971]

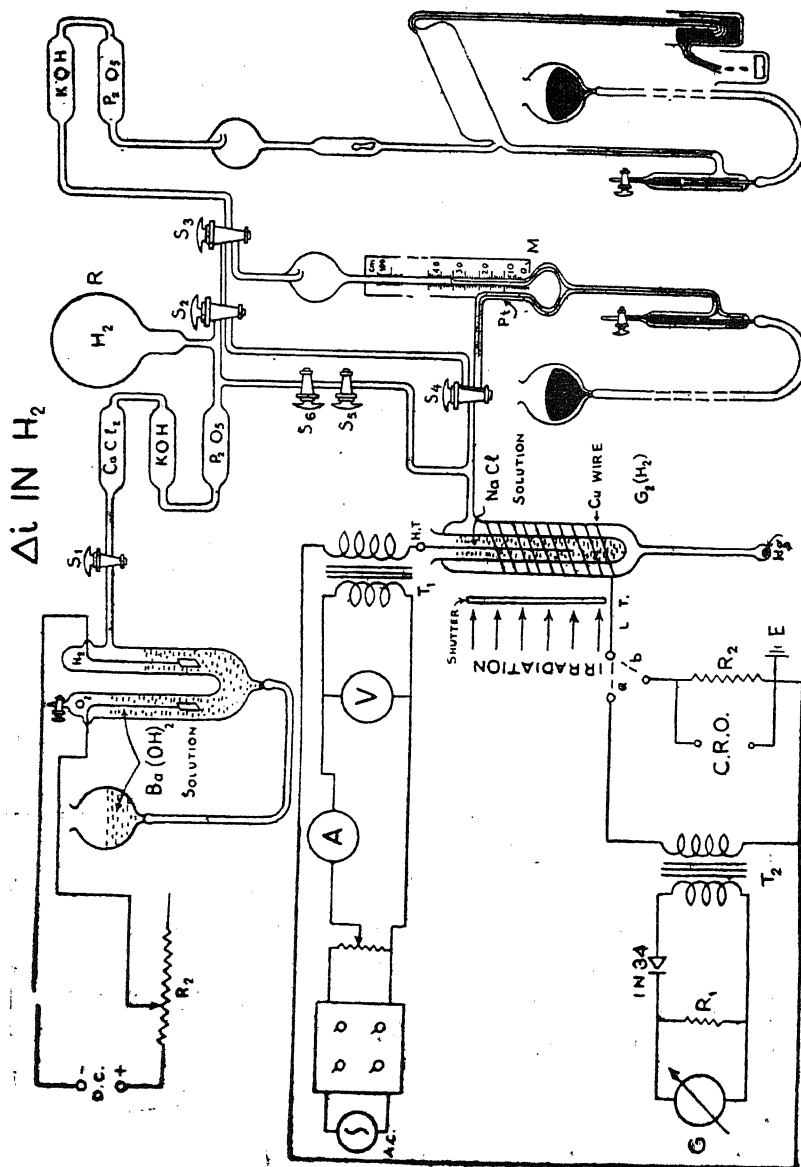
सारांश

कालप्रभावन तथा विराम की अवस्थाओं में, विभिन्न तापों पर ओज़ोनित्र विसर्जन में उत्तेजित मरकरी बाष्प से संदूषित हाइड्रोजन के साथ प्रयोग किये गये। साधारण तापों (30—100°C) पर, देहली-विभव V_m में ह्रास होता है जबकि विसर्जन धारा (i_D) तथा $-\%\triangle_i$ में वृद्धि होती है। आगामी उच्च तापों (150—200°C) पर V_m तो बढ़ जाता है किन्तु i_D तथा $-\%\triangle_i$ घट जाते हैं। तदुपरान्त 300—350°C पर V_m में जो परिवर्तन हुआ, उसे प्रयुक्त यंत्र संसूचित करने में असमर्थ रहा; i_D पर्याप्त घट गया तथा $\pm\triangle_i$ अत्यन्त न्यून था। 30°C पर विराम का प्रभाव, $-\triangle_i$ पर अनुकूल प्रभाव डालने वाले कालप्रभावन के प्रभाव के विपरीत होता है। उच्च तापों पर विशोषण-क्रिया की दर बढ़ने तथा हाइड्रोजन एवं मरकरी बाष्प की विद्युत्-धनात्मक प्रकृति के आधार पर प्राप्त परिणामों की व्याख्या की गई है।

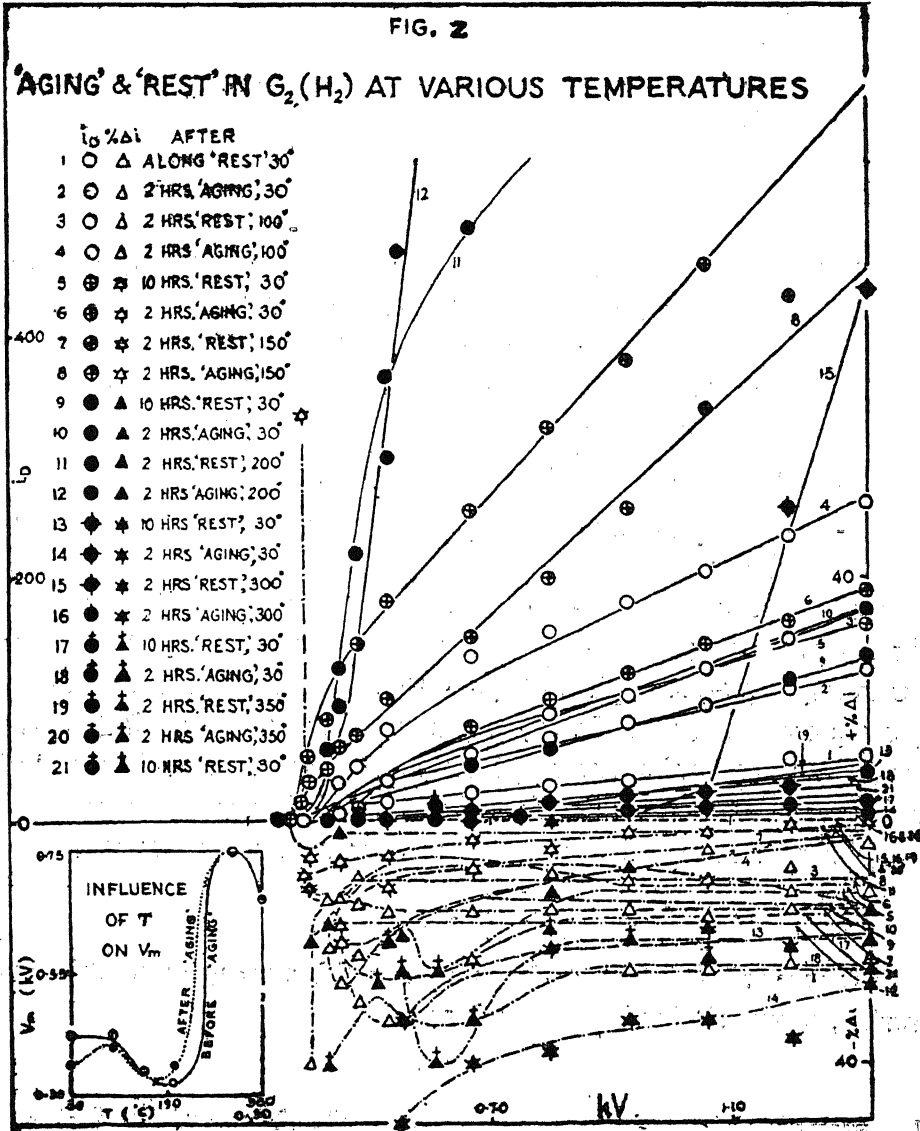
Abstract

Study of Joshi effect on high temperatures. *By* Jagdish Prasad, Chemistry Department, Meerut college, Meerut.

Experiments were made in mercury vapour contaminated with hydrogen excited in ozonizer discharges, subjected to aging and rest at various temperatures. At moderate temperatures (30-100°C), aging lowered V_m, enhanced the current, i_D and favoured $-\%\triangle_i$. At next higher temperatures (150-200°C), aging increased V_m, decreased i_D and disfavoured $-\%\triangle_i$. Aging at still higher temperatures (300-350°C) produced undetectable change in V_m, and rendered $\pm\triangle_i$ undetectably small and decreased i_D. The influence of rest near 30°C was opposite to that of aging which favoured $-\triangle_i$. The results have been explained by considering the enhancement of the rate of desorption process at high temperatures and the electropositive natures of hydrogen and mercury vapour.

विसर्जन काल में अधिशोषण-सदृश सीमांत-तल बनता और विकसित होता है; साधारण ताप पर विरामावस्था में यह तल क्षीण होता है। उच्च ताप पर विराम क्षीणन-दर को बढ़ा देता है[1]। प्रस्तुत लेख में इन्हीं प्रेक्षणों का विस्तार करके उच्च ताप पर कालप्रभावन का अध्ययन किया गया है।

चित्र 1

प्रयोगात्मक

सिग्कोल 'S 75' कांच के सीमेन्स प्ररूप ओज़ोनित्र के वलयाकार स्थान (4 मिमी० × 35 मिमी०) में विद्युत् विसर्जन उत्पन्न किया गया। ओज़ोनित्र के उत्तेजन तथा धारा मापन के लिए प्रयुक्त विद्युत् परिपथ चित्र 1 में अंकित है। ओज़ोनित्र से 25 सेमी० पर स्थित तथा सर्पी शटर युक्त, 200 वाट,

चित्र 2 : विभिन्न तापों पर G_2 (H_2) में 'काल प्रभावन' तथा 'विश्राम'

200 वोल्ट वाला एक तापदीप्त (कांच) लैम्प किरणन-स्रोत के रूप में प्रयुक्त किया गया। किरणनस्रोत को आवरण सहित (i_D) तथा रहित (i_L) करके विसर्जन धारा का मापन किया गया। नेट जोशी प्रभाव ($-\triangle_i=i_D-i_L$) तथा आपेक्षिक जोशी प्रभाव ($-\%\triangle_i$) में निम्नांकित सम्बन्ध है :

$$-\%\triangle_i=(-\triangle_i/i_D)\times 100$$

अचर पृष्ठ अवस्थाएँ[2] प्राप्त करने के लिए मरकरी बाष्प संदूषित हाइड्रोजन ओज़ोनित्र, $G_2(H_2)$, का सर्वप्रथम $2\times V_m$, 50 c/s पर दो घंटे तक कालप्रभावन किया गया। तदुपरांत 30, 100, 150, 200, 300, 350°C पर नलिका के, कालप्रभावन के पूर्व तथा पश्चात् के, $(V-i)_{D,L}$ अभिलाक्षणिकों का अभिलेखन किया गया (चित्र 2)।

परिणाम तथा विवेचना

हाइड्रोजन सदृश विद्युत्धनात्मक तत्व के अधिशोषण से पृष्ठ-कार्यफलन घट जाता है[3]। साधारण तापों (30-100°C) पर कालप्रभावन से देहली-विभव (V_m) का लगभग 7% घटना पृष्ठ-फलन के घटने का द्योतक है। इससे प्रकट होता है कि 30-100°C ताप पर ओज़ोनित्र की दीवार पर हाइड्रोजन या/तथा मरकरी बाष्प का अधिशोषण हुआ है, जिससे पृष्ठ-कार्य-फलन घट गया है[4, 5, 6]। इस तथ्य की संपुष्टि विसर्जन धारा (i_D) के मान में बहुत अधिक वृद्धि होने से होती है। फलतः नेट जोशी प्रभाव ($-\triangle_i$) तथा आपेक्षिक जोशी प्रभाव ($-\%\triangle_i$) का परिणाम घट जाता है।

अगले उच्च ताप (150—200°C) पर कालप्रभावन से देहली-विभव में लगभग 6% की वृद्धि होना पृष्ठ-कार्यफलन में वृद्धि को प्रदर्शित करता है। ऐसा विशोषण [7] की दर में सर्वोपरि वृद्धि के कारण सम्भव है। विसर्जन धारा, नेट तथा आपेक्षिक जोशी प्रभाव के परिमाणों का घटना इसका समर्थन करता है। और अधिक उच्च तापों (300-350°C) पर, कालप्रभावन से यद्यपि देहली-विभव में किसी परिवर्तन का अवलोकन नहीं हुआ, तथापि नली की धारा का घट कर कुछ इकाई मात्र रह जाना इस तथ्य को प्रकट करता है कि पृष्ठ-फलन में वृद्धि हो गई है [7, 8, 9]; अर्थात् विशोषण क्रिया का प्राधान्य बहुत अधिक बढ़ गया है; परिणामतः इस ताप परिसर में, कालप्रभावन के पूर्व तथा पश्चात् किसी $\pm\triangle_i$ का अवलोकन नहीं हुआ। अन्य निकायों में किये गये पूर्व शोधकों [1, 11] के कार्य इन प्रेक्षणों के पक्ष में हैं। निकाय का ताप बढ़ाने पर विसर्जन के दौरान निर्मित, जोशी द्वारा परिकल्पित, अधिशोषित तल अवशोषित या क्षीण हो जाता है। इस कारण से उच्च तापों पर कालप्रभावन के प्रभाव में कमी पाई गई।

कृतज्ञता-ज्ञापन

लेखक काशी हिन्दू विश्वविद्यालय के अवकाश प्राप्त प्रोफ़ेसर डा० एस० एस० जोशी का अत्यन्त आभारी है, जिनका मार्गदर्शन उसे सतत् प्राप्त होता रहा।

निर्देश

1. जगदीश। पी-एच० डी० थीसिस, काशी हिन्दू वि०वि०, 1961
2. शर्मा। यूनि० जर्न० सागर (भारत), 1960

3. विश्वनाथन। **जर्न० इन्डियन केमि० सोसा०**, 1949, **26**, 190
4. बेकर। **रिव० माड० फिज०**, 1935, **7,** 95
5. ब्लूह। **जीट्स० फ० फिजि०**, 1937, **107,** 5-6, 369
6. टेलर। **प्रोसी० रॉयल सोसा०**, 1929, **123**, 252
7. टेलर तथा लियांग। **जर्न० अमे० केमि० सोसा०**, 1947, **96**, 1306
8. सैक्ट्लर। **जर्न० केमि० फिजि०**, 1956, **2** 751
9. लो। **कनेडियन जर्न० केमि०** 1959, **37,** 1916
10. आर्सेनेवा। **जाइल० डोक्ले० अकेद० नाउक०**, 1949, **68-2,** 245
11. प्रसाद। **पी-एच०डी० थीसिस, काशी हिन्दू वि० वि०**, 1949

Vijnana Parishad Anusandhan Patrika
Vol. 15, No. 2, April, 1972, Pages 85-90

केसिया आरीकुलाटा के पुष्पों का रासायनिक परीक्षण

सुरेश चन्द्र वार्ष्णेय तथा पूर्ण चन्द्र गुप्त

रसायन विभाग, इलाहाबाद विश्वविद्यालय, इलाहाबाद

[प्राप्त—मार्च 1, 1971]

सारांश

प्रस्तुत शोध पत्र में केसिया आरीकुलाटा के पुष्पों से एक स्टेरॉल और एक फ्लैवोनॉल व्युत्पन्न को पृथक किया गया और उनके रचना-सूत्र की स्थापना उनकी अभिक्रियाओं एवं अन्य अध्ययनों के आधार पर की गई है।

Abstract

Chemical examination of the flowers of Cassia auriculata Linn. *By* Suresh C. Varshney and P. C. Gupta, Chemistry Department, Allahabad University, Allahabad.

The present communication deals with the isolation and study of a sterol and a flavonol derivative from the flowers of *Cassia auriculata Linn.* The structures of these compounds have been assigned on the basis of various chemical and physical studies.

केसिया जाति के पौधे औषधियों के बनाने में अत्यन्त उपयोगी हैं। केसिया आरीकुलाटा (हिन्दी-तरोदा, तरवल तथा संस्कृत-आर्वतकी) के पौधों का उपयोग आयुर्वेदिक औषधियों के निर्माण में होता है।[1,2] केसिया आरीकुलाटा के पुष्पों को विश्वविद्यालय के उद्यान से एकत्रित करके, उनको छाया में सुखाया गया। इन पुष्पों के एल्कोहल निष्कर्ष से तीन यौगिक, **अ, ब** और **स** पृथक किए गए जिनमें से यौगिक **स** का अध्ययन अपूर्ण है। शेष दोनों क्रमशः स्टेरॉल एवं फ्लैवोनॉल समूह से सम्बद्ध पाये गये हैं।

यौगिक अ का अध्ययन

सफ़ेद रंग के इस यौगिक का गलनांक 136° था जिसकी शुद्धता थिन लेयर क्रोमैटोग्राफी द्वारा ज्ञात की गयी। यौगिक ने स्टेराल समूह की सभी अभिक्रियाएँ प्रदर्शित कीं। इस यौगिक का अणु सूत्र $C_{29}H_{50}O$, $[\alpha]_D^{28}$ −30.8° (क्लोरोफार्म) एवं ν_{max}^{KBr} 3460 (OH), 850 तथा 805 Cm^{-1}

(त्रिप्रतिस्थापित ओलीफ़ीन) ज्ञात हुआ। यौगिक ने एस्टरीकरण करने पर एक मोनो ऐसीटिल व्युत्पन्न, $C_{31}H_{52}O_2$, गलनांक 126°, $[\alpha]^{28}_{D} - 39{\cdot}4°$ (क्लोरोफार्म) दिया जिससे यौगिक में एक हाइड्रॉक्सी समूह का आभास मिलता है। यौगिक से एक डिजिटोनाइड (गलनांक 218°) भी मिला। साहित्य के अध्ययन से ज्ञात हुआ कि यौगिक β—सीटोस्टेरॉल है जिसके सभी रासायनिक एवं भौतिक प्रमाणिक गुणधर्म नमूने से मिलते हैं तथा जिसका निश्चयन उसके प्रामाणिक नमूने के साथ मिश्रित गलनांक एवं मिश्रित क्रोमैटोग्राफ़ी द्वारा किया गया।

यौगिक ब का अध्ययन

गहरे पीले रंग के इस यौगिक का अणु सूत्र $C_{15}H_{10}O_6$, गलनांक 278° तथा λmax 266 एवं 367 mμ था जिसकी शुद्धता का ज्ञान उसकी पेपर क्रोमैटोग्राफ़ी द्वारा हुआ। यौगिक ने फ्लैवोन समूह की सभी अभिक्रियाएँ प्रदर्शित कीं। एस्टरीकरण करने पर एक टेट्राऐसीटिल व्युत्पन्न $C_{23}H_{18}O_{10}$, गलनांक 118° तथा मेथिलीकरण से एक टेट्रामेथिल व्युत्पन्न $C_{19}H_{18}O_6$ गलनांक 165° भी मिला। यौगिक को पोटैशियम हाइड्रॉक्साइड के साथ गलाने पर *p*-हाइड्रॉक्सी बेंज़ोइक अम्ल और फ्लोरोग्लुसनॉल प्राप्त हुये किन्तु जब ट्रेटामेथिल व्युत्पन्न का उदासीन पोटैशियम परमैंगनेट के साथ आक्सीकरण किया गया तो ऐनीसिक अम्ल प्राप्त हुआ। इन सबकी पहचान प्रामाणिक नमूनों के साथ मिश्रित क्रोमैटोग्राफ़ी करके की गयी। यौगिक ने ऐलुमिनियम क्लोराइड के साथ +59mμ का; सोडियम ऐसीटेट के साथ+11mμ का एवं सोडियम एथाक्साइड के साथ—26mμ का स्थानान्तरण दिखाया[3-6]। साहित्य के अवलोकन करने पर ज्ञात हुआ कि यौगिक **ब** के सभी रासायनिक एवं भौतिक गुण फ्लैवोनॉल समूह के सदस्य केमफ़रॉल से मिलते हैं जिसका निश्चयन उसके प्रामाणिक नमूने के साथ मिश्रित गलनांक एवं मिश्रित क्रोमैटोग्राफ़ी द्वारा किया गया।

प्रयोगात्मक

सर्वप्रथम पुष्पों (5 कि०ग्रा०) को छाया में पूर्णतया सुखाया गया, फिर इन शुष्क पुष्पों को बार बार गर्म एथिल एल्कोहल से निष्कर्षित किया गया। इस प्रकार प्राप्त निष्कर्षों को मिलाकर आसवित करके सान्द्र कर लिया गया। फिर अवशेष को क्रमशः पेट्रोलियम ईथर (60-80°), ईथर एवं एथिल ऐसीटेट के साथ एक द्रव-द्रव निष्कर्षक में निष्कर्षित किया गया। इन तीनों निष्कर्षों को अलग अलग आसवित करके सान्द्र कर लिया गया, सान्द्रित पेट्रोलियम ईथर निष्कर्ष को उदासीन एल्युमिना के स्तम्भ पर शोषित कराया गया, इस प्रकार शोषित एल्युमिना स्तम्भ को क्रमशः पेट्रोलियम ईथर, बेंजीन और उनके मिश्रणों से निक्षालित किया गया किन्तु पेट्रोलियम ईथर-बेंजीन (1:1) के मिश्रण के निक्षालन को छोड़कर किसी अन्य निक्षालन से या तो कोई क्रिस्टलित यौगिक नहीं मिला अथवा उनकी मात्रा पूरे पूरे अध्ययन के लिये अपर्याप्त रही। पेट्रोलियम ईथर-बेंजीन (1:1) के मिश्रण से प्राप्त निक्षालन को सान्द्र करके रात्रि भर के लिये छोड़ देने पर एक गन्दे सफ़ेद रंग का यौगिक प्राप्त हुआ जिसको क्लोरोफ़ार्म-मेथैनॉल के मिश्रण द्वारा चमकदार सफ़ेद रंग के यौगिक **'अ'** में क्रिस्टलित कर लिया गया जिसका गलनांक 136° था [प्राप्त : C, 83·14; H, 12·16%; अणुभार (रास्ट विधि) 426; गणना द्वारा $C_{29}H_{50}O$ के लिये C, 84·06; H, 12·08%; अणुभार 414).

ईथर द्वारा प्राप्त किये गये निक्षालन को सान्द्र करने पर गहरे पीले रंग का यौगिक **'ब'** मिला जिसको एथिल ऐसीटेट-पेट्रोलियम ईथर के मिश्रण से क्रिस्टलित किया गया। इसका गलनांक 278° था

[प्राप्त : C, 62·88; H, 3·53%; अणुभार (रास्ट विधि) 294; $C_{15}H_{10}O_6$ के लिये गणना द्वारा C, 62·96; H, 3·49%; अणुभार, 286).

एथिल ऐसीटेट से प्राप्त निक्षालन को सान्द्र करने पर एवं एथिल ऐसीटेट-पेट्रोलियम-ईथर द्वारा क्रिस्टलित करने पर एक हल्के पीले रंग का यौगिक 'स' मिला जिसकी अभिक्रियाएँ भी यौगिक 'ब' जैसी थीं किन्तु यौगिक साथ ही साथ मोलिश परीक्षण भी देता है अतः यौगिक 'स' एक फ्लैवोनॉल ग्लाइकोसाइड हो सकता है जिसका अध्ययन अभी अपूर्ण है।

यौगिक अ का रासायनिक अध्ययन

यौगिक की शुद्धता सिलिका जेल से बनाई गयी प्लेटों पर क्लोरोफ़ार्म एवं क्लोरोफ़ार्म-बेंज़ीन (6:1) के मिश्रण में पृथक पृथक रूप से ज्ञात की गई। इससे केवल एक एक धब्बा प्राप्त हुआ। इनका $_f$ क्रमशः 0·68 और 0·34 था।

यौगिक अ की रासायनिक प्रकृति

यौगिक पेट्रोलियम-ईथर, क्लोरोफ़ार्म, बेंजीन, ईथर, गरम ऐल्कोहल में विलेय, किन्तु जल, तनु अम्लों एवं क्षारों में अविलेय था। यौगिक लीबरमैन-बुर्चार्ड अभिक्रिया में लाल→नीला→हरा रंग, ट्राइ-क्लोरोऐसीटिक अम्ल के साथ बैंगनी→नीला रंग तथा थायोनिल क्लोराइड के साथ गहरा लाल रंग देता है।

यौगिक अ का एस्टरीकरण

यौगिक (40 मि०ग्रा०) का सामान्य विधि द्वारा एस्टरीकरण किया गया जिसमें 1 ग्रा० सोडियम ऐसीटेट एवं 4 मि०ली० ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड प्रयुक्त हुए। इस प्रकार प्राप्त एस्टर का गलनांक 126°, $[\alpha]^{28}_{D}$ −39.4° (क्लोरोफार्म) था [प्राप्त ऐसीटिल समूह, 8·98%; $C_{31}H_{52}O_2$ में एक ऐसीटिल समूह की गणना द्वारा, 9·43%]

यौगिक अ में डिजिटोनाइड

यौगिक (50 मि० ग्रा०) को 5 मिली० ऐल्कोहल में विलयित करके गर्म डिजिटोनिन के विलयन से अभिक्रिया कराने पर सामान्य विधि से डिजिटोनाइड प्राप्त किया गया। इसका गलनांक 218° था।

यौगिक 'ब' का रासायनिक अध्ययन

यौगिक की शुद्धता पेपर क्रोमैटोग्राफी द्वारा ज्ञात की गयी। इसका R_f, *n* ब्यूटेनॉल-ऐसीटिक-अम्ल-जल (4:1:5) में 0·89 और ऐसीटिक अम्ल-जल (3:2) में 0·53 प्राप्त हुआ।

यौगिक 'ब' की रासायनिक प्रकृति

यह एलकोहल, मेथैनॉल, एथिल ऐसीटेट, ऐसीटोन, क्लोरोफार्म, ईथर में विलेय है एवं पेट्रोलियम-ईथर तथा बेंजीन में अविलेय है। यौगिक ने फ्लैवोनॉल समूह की सभी अभिक्रियाएँ प्रदर्शित कीं।

यौगिक ब का एस्टरीकरण

सामान्य विधि द्वारा इस यौगिक (50 मि०ग्रा०) को 3 मि०ली० ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड और 2 मि०ली० पिरिडीन के साथ एस्टरीकृत किया गया। जो एस्टर प्राप्त हुआ उसको मेथैनाल से क्रिस्टलित कर लिया गया (गलनांक 118°) [प्राप्त: C, 60·71; H, 4·02%; अणुभार (रास्ट विधि), 446, ऐसीटिल; 37·65%; $C_{23}H_{18}O_{10}$ में गणना द्वारा: C, 60·79: H, 3·96%; अणुभार 454; ऐसीटिल के चार समूह, 37·88%]

यौगिक ब का मेथिलीकरण

यौगिक (60 मि०ग्रा०) को 3 मि०ली० डाइमेथिलसल्फ़ेट एवं 4 ग्राम शुष्क पोटैशियम कार्बोनेट द्वारा सामान्य विधि से मेथिलीकृत किया गया। इस प्रकार प्राप्त अवशेष को मेथैनॉल से क्रिस्टलित कर लिया गया (गलनांक 165°) [प्राप्त : मेथाक्सिल (OCH_3) समूह, 37·38%; $C_{15}H_6O_2(OCH_3)_4$ में गणना द्वारा, 36·26% तथा 15% ऐसीटिक अम्ल में *Rf*, 0·31]

मेथिल ईथर का पोटैशियम परमैंगनेट द्वारा आक्सीकरण

यौगिक के मेथिल ईथर (30 मि०ग्रा०) को उदासीन पोटैशियम परमैंगनेट विलयन के साथ लगभग 4 घन्टे तक पश्चवाहित करके उसका आक्सीकरण किया गया। विलयन को ठण्डा करके उसमें से मैंगनीज डाइ आक्साइड की अधिकता को सोडियमबाइसल्फाइड से समाप्त किया गया। फिर इसे तनु हाइड्रोक्लोरिक अम्ल द्वारा अम्लीय बनाया गया तो एक सफ़ेद रंग का पदार्थ पृथक हुआ जिसको छानकर एल्कोहल से क्रिस्टलित कर लिया गया। इसको मिश्रित पेपर क्रोमैटोग्राफी विधि से ऐनीसिक अम्ल के रूप में पहचाना गया (गलनांक 181°)

यौगिक को पोटैशियम हाइड्रॉक्साइड के साथ गलाना

यौगिक (100 मि० ग्रा०) को 10 मि०ली० 95% ऐल्कोहल में विलयित करके 500 मि०ग्रा० पोटेशियम हाइड्रॉक्साइड के साथ 7 घन्टे तक पश्चवाहित किया गया। ठण्डा करने पर एक सफ़ेद पदार्थ पृथक हुआ जिसका गलनांक 116° [*n*-ब्यूटेनॉल-ऐसीटिक अम्ल-जल (4:1:5) में *Rf*, 0.71] था। इसकी पहचान फ्लोरोग्लुसनॉल के रूप में हुई। इस पदार्थ को पृथक करने के बाद विलयन में कार्बन डाइ-आक्साइड प्रवाहित की गयी और फिर छान कर तनु हाइड्रोक्लोरिक अम्ल मिला कर अम्लीय बना दिया गया। इस प्रकार एक अन्य पदार्थ प्राप्त हुआ जिसका गलनांक 214° और मिश्रित क्रोमैटोग्राफी करके *p*-हाइड्रॉक्सीबेंज़ोइक अम्ल की पहचान की गयी [बेंजीन। प्रोपियानिक अम्ल : जल (2:2:1) में *Rf* 0·55]।

यौगिक अ और ब का स्पेक्ट्रमीय अध्ययन

(1) यौगिक **ब** के पराबैंगनी (uv) और दृश्य स्पेक्ट्रम एथेनाल में लिये गये।

सारणी 1 : यौगिक ब के स्पेक्ट्रम

विलयन एवं अभिकर्मक	λ_{max} (mμ)		$\triangle\lambda$ (mμ)	
1. यौगिक+एथैनॉल	266	367	—	—
2. यौगिक+एथैनॉल+$AlCl_3$	—	426	—	+59
3. यौगिक+एथैनॉल+NaOEt	—	341	—	—26
4. यौगिक+एथैनॉल+NaOAc	277	—	+11	—

(2) **यौगिक अ का अवरक्त (IR) स्पेक्ट्रम** (Cm.$^{-1}$)

ν_{max}^{KBr} 3460, 2915, 1642, 1460, 1380, 1245, 1115, 1060, 1030, 975, 850, 805 और 742.

(3) **यौगिक ब का अवरक्त स्पेक्ट्रम** (Cm.$^{-1}$)

ν_{max}^{KBr} 3450—3200, 1665, 1578, 1502, 1451, 1375, 1040, 820 और 795.

कृतज्ञता-ज्ञापन

शोधकर्त्ताओं में से एक (सु०च०वा०) उत्तर प्रदेश सी० एस० आई० आर० का, छात्रवृत्ति प्रदान करने के लिए आभारी है ।

निर्देश

1. चोपड़ा, आर० एस०; नायर, एस० एल० तथा चोपड़ा, आई० सी० । Glossary of Indian Medicinal Plants. 1956, पृष्ठ 55 ।
2. कीर्तिकार, के०आर० तथा बसु, बी०डी० । Indian Medicinal Plants. द्वितीय संस्करण, 1933, **2**, 878 ।
3. जुर्ड, एल० तथा होरोविज, आर० एम० । **जर्न० आर्ग० केमि०** 1958, **182**, 657 ।
4. जुर्ड एल० तथा रौले, एल० ए० । **जर्न० अमे० केमि० सोसा०**, 1953, **80**, 5527 ।
5. मैन्सफील्ड, जी० एच०; स्वॉन, टी० तथा नारडस्ट्रॉम, सी० जी० । **नेचर**, 1953, **172**, 23 ।
6. नारडस्ट्रॉम, सी०जी० और स्वॉन, टी० । **जर्न० केमि० सोसा०**, 1953, 2764 ।
7. विग्रस, एल० एच० तथा लौकर, आर० एच० । वही, 1949, 2157 ।

Vijnana Parishad Anusandhan Patrika
Vol. 15, No 2, April, 1972, Pages 91-93

डाइमेथिलऐमीनो एथेनथायोल के मॉलिब्डेनम(VI) तथा टंगस्टन(VI) संकीर्णों का चुम्बक-रासायनिक अध्ययन

प्रकाश चन्द्र जैन* तथा हीरा लाल निगम
रसायन विभाग, इलाहाबाद विश्वविद्यालय, इलाहाबाद

[प्राप्त—जून, 26, 1971]

सारांश

डाइमेथिलऐमीनो एथेनथायोल के मॉलिब्डेनम(VI) तथा टंगस्टन(VI) के साथ पी-एच 4·8—5·2 तथा 1·2—2·0 पर क्रमशः मांसल भूरे तथा श्वेत रंग के संकीर्ण बनते हैं। ये संकीर्ण प्रति-चुम्बकीय हैं। विश्लेषण द्वारा इनमें धातु और लिगैण्ड में 1:2 का अनुपात प्राप्त हुआ है। इन संकीर्णों में लिगैंड एकदन्तुर की भाँति व्यवहार करता है।

Abstract

Magnetochemical studies on molybdenem (VI) and tungsten (VI) complexes of dimethylaminoethanethiol. *By* Prakash Chandra Jain and Hira Lal Nigam, Chemical Laboratories, University of Allahabad, Allahabad.

Dimethylaminoethanethiol has been found to form buff brown and white coloured complexes with molybdenem(VI) and tungsten(VI) at pH 4·8—5·2 and 1·2—2·0 respectviely. Both the complexes are diamagnetic in nature. Analyses show the metal to ligand ratio to be 1 : 2. The ligand appears to behave as mono-dentate in the present complexes.

हम डाइमेथिल ऐमीनो एथेनथायोल हाइड्रोक्लोराइड (जिसका संक्षिप्त नाम, DMAET, $(CH_3)_2N.CH_2.CH_2.SH-HCl$) के अनेक संकीर्णों के स्पेक्ट्रमीय तथा चुम्बकीय अध्ययनों का वर्णन कर चुके हैं।[1-5] प्रस्तुत शोध पत्र में इसी लिगैण्ड के मॉलिब्डेनम (VI) तथा टंगस्टन (VI) के साथ बने संकीर्णों के चुम्बकीय अध्ययन का वर्णन किया गया है।

प्रयोगात्मक

सभी प्रयुक्त अभिकर्मक वैश्लेषिक रासायनिक कोटि के थे। ग्वाई विधि द्वारा चुम्बकीय अध्ययन किया गया है और मरकरी(II) टेट्राथायोसायनेटो कोबाल्टेट(II) का प्रयोग मानक के रूप में किया गया। लीड्स नॉर्थ्रप पी-एच मापी का प्रयोग सभी पी-एच मानों को स्थिर करने में किया गया।

*वर्तमान पता: रसायन विभाग, मेरठ कॉलेज, मेरठ।

संकीर्णों का वियोजन

डाइक्लोरो डाइऑक्सो बिस-(डाइमेथिल ऐमीनो एथेनथायोल) मॉलिब्डेनम (VI) **टेट्राहाइड्रेट**—अमोनियम मॉलिब्डेट के 0·2 *M* सान्द्रता के 25 मिली॰ जलीय विलयन में 100 मिली॰ DMAET का समअणुक विलयन मिलाया गया। अभिक्रिया मिश्रण का पी-एच मान 2·8 था। तनु हाइड्रोक्लोरिक अम्ल द्वारा पी-एच मान 4·8—5·2 के बीच स्थिर किया गया, जिससे पीलापन लिये भूरे रंग का विलयन प्राप्त हुआ। मिश्रण को जल ऊष्मक पर गर्म करके सान्द्रित किया गया तथा सान्द्रित पदार्थ को कुछ दिनों के लिये प्राशीतक में रखा गया। इस प्रकार प्राप्त मांसल भूरे रंग के अवशेष को कई बार ऐल्कोहल, ईथर तथा ऐसीटोन से धोया गया तथा इसे 80° से॰ पर सुखाया गया। संकीर्ण का गलनांक 208° से॰ तथा उपलब्धि 0·84 ग्राम थी। यह संकीर्ण जल तथा कार्बनिक विलायकों में अविलेय है। $[Mo(C_4H_{11}NS)_2O_2Cl_2] \cdot 4H_2O$ सूत्र के संकीर्ण के लिये Mo=19·9% तथा S=13·3% होने चाहिए। संकीर्ण का विश्लेषण करने पर Mo=19·7% तथा S=13·0% प्राप्त हुये। चूर्ण अवस्था में चुम्बकीय अध्ययन करने से संकीर्ण की प्रतिचुम्बकीय प्रकृति का बोध होता है (304° परम ताप पर Xg का मान—$1 \cdot 266 \times 10^{-6}$ सें॰ ग्रा॰ से॰ इकाई है)।

डाइक्लोरो डाइऑक्सो बिस-(डाइमेथिल ऐमीनो एथेन थायोल) टंगस्टन(VI)-DMAET के 0·2 *M* विलयन के 100 मिली॰ में इसी सान्द्रता के सोडियम टंगस्टेट की 25 मिली॰ मात्रा मिलाई गई। दोनों विलयन जल में तैयार किये गये।

तनु HCl की सहायता से पी-एच मान 1·2—2·0 के मध्य स्थिर करने पर श्वेत रंग का अवक्षेप प्राप्त हुआ। अवक्षेप को क्रमशः जल और एथेनॉल द्वारा धोया गया ताकि लिगैण्ड की आधिकता न रहे। अन्त में इसे ईथर द्वारा धोया गया तथा 80° से॰ पर सुखा लिया गया। गर्म करने पर संकीर्ण 275° से॰ पर अपघटित हो गया (उपलब्धि=1·48 ग्राम)। यह संकीर्ण जल तथा कार्बनिक विलायकों में अविलेय है। $[W(C_4H_{11}NS)_2O_2Cl_2]$ के अनुसार टंगस्टन तथा सल्फर को क्रमशः 37·0 तथा 12·8% होना चाहिए, जबकि संकीर्ण के विश्लेषण द्वारा W=36·6% तथा S=12·5% प्राप्त हुये। Xg का मान 305° परम ताप पर—$0 \cdot 481 \times 10^{-6}$ सें॰ ग्रा॰ से॰ इकाई है, अतः संकीर्ण प्रतिचुम्बकीय प्रकृति का है।

विवेचना

मॉलिब्डेनम तथा टंगस्टन की प्रभावी इलेक्ट्रॉन संरचनायें क्रमशः $4d^5 5S^1$ तथा $5d^4 6S^2$ है अतः मॉलिब्डेनम (VI) तथा टंगस्टन (VI) आयनों की संरचना क्रमशः $4d^0$ तथा $5d^0$ होंगी। इन आयनों में कोई d-इलेक्ट्रॉन उपस्थित नहीं है, अतः इन धातुओं की +6 उपचयन अवस्थाओं के संकीर्ण प्रतिचुम्बकीय प्रकृति के होंगे। Mo (VI) तथा W(VI) की इलेक्ट्रान संरचनायें Cr (VI), Mn (VII), Te (VII), Re (VII), Os (VIII) तथा Ru (VIII) के समान हैं। वास्तव में Cr (VI) के सभी संकीर्ण प्रतिचुम्बकीय हैं। केवल K_2CrO_4[6] अपवाद है जो ताप-मुक्त चुम्बकत्व (TIP) प्रदर्शित करता है। इस चुम्बकत्व की व्याख्या द्वितीय-क्रम के ज़ीमेन प्रभाव के आधार पर की गई है। Mn (VII), Te (VII) तथा Re (VII) के भी सभी संकीर्ण प्रतिचुम्बकीय प्रकृति के हैं, परन्तु $KMnO_4$[7], $(NH_4)_2TeO_4$[8]

तथा $(Re\ O_4)^{-1}$[8] में अल्प मात्रा में TIP मिलता है जिसको उपर्युक्त आधार पर ही स्पष्ट किया गया है। OsO_4 भी प्रतिचुम्बकीय है, परन्तु Ru^{8+} के संकीर्णों के विषय में अभी सीमित चुम्बकीय आँकड़े ही प्राप्त हैं।

उपर्युक्त विवेचन से स्पष्ट है कि उन सभी आयनों के संकीर्ण, जिनमें कोई d-इलेक्ट्रॉन उपस्थित नहीं होता, सामान्यतः प्रतिचुम्बकीय प्रकृति के होते हैं। मॉलिब्डेनम (VI) तथा टंगस्टन (VI) के प्रस्तुत संकीर्ण सामान्य नियम का पालन करते हैं, अतः दोनों में ही अष्टफलकीय दिक् रसायन की पुष्टि होती है

कृतज्ञता-ज्ञापन

लेखकद्वय इवान्स केमेटिक्स, न्यूयार्क के आभारी हैं, जिन्होंने DMAET भेंट स्वरूप प्रदान किया। आर्थिक सहायता के लिये एक लेखक (प्र० च० जै०) औद्योगिक एवं वैज्ञानिक अनुसंधान परिषद, नई दिल्ली का आभारी है।

निर्देश

1. जैन, पी० सी० तथा निगम, एच० एल०। **इनार्ग किम० एक्टा किम०**, 1967, **1**, 265
2. वही। **किम० ऐनाल०**, 1968, **50**, 531
3. वही। **इण्डियन जर्न० केमि०**, 1969, **7**, 280
4. जैन, पी० सी०, निगम, एच० एल० तथा सिनहा, एस० सी०। **विज्ञान परिषद अनु० पत्रिका**, 1968, **11** (3), 167
5. जैन, पी० सी०, निगम, एच० एल० तथा मेहरा, ए०। **जर्न० इनार्ग० न्यूक्लि केमि०**, 1970, **32**, 2933
6. टिल्क, डब्ल्यू० तथा क्लैम, डब्लू०। **जेड० एनार्ग० एलगैम० किम०**, 1939, **240**, 355
7. कैरिंगटन, ए०। **मोल० फिजिक्स**, 1960 **3**, 223
8. बोयड, जी० ई०, नेल्सन, सी० एम० तथा स्मिथ, डब्लयू० टी०। **जर्न० अमे० केमि० सोसा०**, 1954, **76**, 348

Vijnana Parishad Anusandhan Patrika
Vol. 15, No 2, April, 1972, Pages 95-103

मिर्जापुर जिले की कुछ मिट्टियों में मैंगनीज़ का वितरण

रमेश चन्द्र तिवारी तथा नरेन्द्र सिंह

मृदा विज्ञान एवं कृषि रसायन विभाग, बनारस हिन्दू विश्वविद्यालय, वाराणसी

[प्राप्त—अगस्त 1, 1970]

सारांश

मिर्जापुर जिले के दक्षिणी-पूर्व क्षेत्र दुद्धी तहसील से 20 मिट्टियों के सतही नमूने तथा 3 परिच्छेदिकाओं के नमूने एकत्र करके उनमें उपस्थित जल-विलेय, विनिमेय, अपचेय तथा सम्पूर्ण मैंगनीज़ की मात्राएँ ज्ञात की गईं। इन नमूनों में औसतन जल-विलेय Mn 1·86—2·57, विनिमेय Mn 17·5—38·73, अपचेय Mn, 22·17–45·25 तथा सम्पूर्ण मैंगनीज 128·66—507·00 अंश Mn प्रति-दशलक्षांश पाया गया। यद्यपि मिट्टी में गहराई बढ़ने के साथ जल-विलेय मैंगनीज़ में घटने-बढ़ने की कोई विशेष प्रवृत्ति नहीं पाई जाती परन्तु विनिमेय मैंगनीज़ की मात्रा गहराई के साथ-साथ बढ़ी और फिर तृतीय या अन्तिम स्तर में पुनः घट गई। अपचेय मैंगनीज़ की मात्रा परिच्छेदिका की गहराई के साथ बढ़ती जाती है। मिट्टियों में उपस्थित विभिन्न रूपों के मैंगनीज़ की मात्राओं तथा मिट्टी के विभिन्न गुणधर्मों के बीच सह-सम्बन्ध की सांख्यिकीय गणना भी की गई।

Abstract

Distribution of manganese in some soils of Mirzapur district. *By* R. C. Tiwari and Narendra Singh, Department of Soil Science and Agricultural Chemistry, Banaras Hindu University, Varanasi.

Twenty surface samples and three profiles of soils of south-eastern region of Mirzapur district (Duddhi Tehsil) were analysed for their water-soluble, exchangeable, easily reducible and total manganese status. The soil samples were found to contain between 1·86 to 2.57 ppm water soluble Mn, 17·5 to 38·73 ppmo exchangeable Mn, 22.17 to 45.25 ppm reducible Mn, and 128.66 to 507.00 ppm total manganese. Although, no definite trend of increase or decrease in water-soluble Mn with depth of the profiles was found, the exchangeable Mn was observed to increase with depth upto a particular layer and then again decreased. The reducible form of Mn ineresaed ,with increase in depth. The correlation coefficients between different forms of Mn and soil factors have also been worked out.

AP 5

सारिणी 1

मिट्टियों की परिच्छेदिकाओं का रासायनिक संघटन

परिच्छेदिका क्रम० सं०	परिच्छेदिका की गहराई (सेमी०)	पी-एच	मृत्तिका %	विद्युतचालकता (मि मो० से मी)	आर्द्रता %	जलाने पर हानि %	सेस्क्वी आक्साइड %	धनायन विनिमय क्षमता me/100	कार्बोनेट % ($CaCO_3$)	कार्बनिक कार्बन %
1	0-25	7·8	9·60	0·12	0·80	0·30	11·10	6·4	2·00	0·435
	25-101	7·1	7·50	0·15	1·27	0·65	10·90	6·2	1·50	0·225
	101-152	7·3	6·90	0·15	2·30	0·75	11·50	5·9	1·00	0·210
2	0-40	7·4	5·80	0·30	2·30	1·06	12·05	8·4	2·00	0·275
	40-91	7·6	6·40	0·27	1·97	0·96	11·65	8·0	1·50	0·210
	91-121	8·4	6·80	0·24	1·65	0·65	11·23	7·8	2·00	0·180
	121-165	7·6	6·50	0·24	1·45	0·75	11·65	6·9	1·00	0·167
3	0-22	7·1	30·00	0·33	1·78	0·47	8·95	18·4	2·5	0.690
	22-66	7·3	24·50	0·30	1·05	1·05	9·25	15·6	3·0	0·340

विश्व की विभिन्न मिट्टियों में मैंगनीज़ की मात्रा तथा उसकी विभिन्न अवस्थाओं के वितरण पर काफी शोध पत्र प्रकाशित हो चुके हैं। ऑबबी [1], बेरिना [2], बर्गमान [3], ब्लेयर [4], सरोसी, [5], पाइपर [6], हाइन्जे [7], होसोदा [8], फिंक [9], आदि ने इस क्षेत्र में कार्य किया है। भारत के कई राज्यों की मिट्टियों में मैंगनीज के वितरण पर भी शोध पत्र प्रकाशित हुये हैं। बिश्वास [10], भटनागर[11] भट्टाचार्य[12], चक्रवर्ती [13], आन्हेनेयुलू[14], धावन[15], मित्तल[16], मंडल[17], सक्सेना[18], मिश्र तथा मिश्र [19] आदि ने भिन्न-भिन्न क्षेत्रों एवं जलवायुओं की मिट्टियों के ऊपरी नमूनों तथा परिच्छेदिका के संस्तरों में मैंगनीज़ के सभी रूपों का अध्ययन किया है।

उत्तर प्रदेश में कई प्रकार की मिट्टियाँ पाई जाती हैं जिनमें विन्ध्याचल क्षेत्र में विशेष प्रकार की मिट्टियाँ हैं। इन मिट्टियों का लगभग 60 से 70% क्षेत्रफल अकृष्य चला आ रहा था परन्तु अब इसको तेजी से खेती के अन्तर्गत लाया जा रहा है। इन मिट्टियों में सूक्ष्म-मात्रिक तत्वों से सम्बन्धित शोध कार्य न के बराबर हुआ है। अतः उपर्युक्त क्षेत्र के ही दुद्धी तहसील की कुछ लाल एवं काली मिट्टियों में मैंगनीज़ के निर्धारण का कार्य हाथ में लिया गया। मैंगनीज़ के विभिन्न रूपों का निर्धारण करने के साथ-साथ मैंगनीज़ की भिन्न-भिन्न अवस्थाओं एवं मृदा कारकों के बीच सह-सम्बन्ध ज्ञात करने के लिए प्राप्त आँकड़ों का सांख्यिकीय विश्लेषण भी किया गया है।

प्रयोगात्मक

अध्ययन के लिए एकत्रित किये गये मिट्टी के नमूनों को छाया तथा हवा में सुखाकर चूर्ण करके तथा चलनी से चालकर कपड़े के थैलों में रक्खा गया। अध्ययन के पूर्व उन्हें ऊष्मक में 105° पर 5 घंटे तक सुखाया गया।

मिट्टियों के रंग का निर्धारण "मुंसेल" रंग चार्ट से तुलना करके किया गया है। पी-एच, कैल्सियम कार्बोनेट, विद्युत चालकता तथा धनायन विनिमय क्षमता के निश्चयन पाइपर [20] की पुस्तक के अनुसार किये गये। कार्बनिक कार्बन के निर्धारण के लिए वाकले एवं ब्लैक विधि [20] अपनाई गई। जल-विलेय, विनिमेय तथा अपचेय मैंगनीज़ को मिट्टी से निकालने के लिए उन्हें क्रमशः जल, उदासीन नार्मल अमोनियम ऐसीटेट तथा उदासीन अमोनियम ऐसीटेट में 0·2% हाइड्रोक्विनोन विलयन का प्रयोग किया गया।

मिट्टियों की भू-आकृति का संक्षिप्त विवरण निम्नलिखित है तथा उनके रासायनिक संघटन सम्बन्धी आँकड़े सारणी 1 और 2 में प्रस्तुत हैं।

परिच्छेदिका 1 **स्थान** : धनौरा, **तिथि** : 12.4.69

परिच्छेदिका की गहराई (सेमी०) **विवरण**

0—25 लाल भूरा-रंग, 5YR5/4, कठोर, नम करने पर चिपचिपी, असंख्य मूलरोम, क्षारकीय पी-एच.

सारिणी 2

मिट्टी के सतही नमूनों का रासायनिक संघटन

नमूना संख्या	रंग	पी-एच	विद्युत चालकता मि०मो० से०मी०	मृत्तिका %	धनायन विनिमय क्षमता me/100ग्रा.	आर्द्रता %	जलाने पर हानि %	कार्बनिक कार्बन %	सेस्क्वी-आक्साइड %	कैल्सियम कार्बोनेट %
1	पीला-भूरा 10 YR5/6	7·3	0·15	10·0	7·1	0·60	0·24	0·57	9·21	1·50
2	लाल-भूरा 5 YR5/4	7·8	0·12	9·60	6·2	0·80	0·34	0·43	7·21	2 00
3	लाल 2.5 YR4/6	7·0	0·12	6·00	4·6	0·24	0·40	0·21	8·67	1·50
4	लाल 2.5 YR4/6	7·2	0·18	8·00	8·2	1·05	0·65	0·43	7·94	2·00
5	गाढ़ा-भूरा 7.5 YR5/6	7·0	0·18	7·60	7·4	1·40	0·75	0·25	8·57	1·50
6	पीला-भूरा 10 YR5/6	8·0	0·48	11·60	5·2	1·900	0·65	0·65	8·20	0·50
7	पीला-लाल 5 YR5/6	7·4	0·30	5·80	8·4	2·30	1·06	0·17	9·63	2·00
8	पीला-भूरा 10 YR5/6	7·7	0·57	6·00	5·2	2·15	1·20	0 34	8·99	2·00
9	पीला-भूरा 10 YR5/6	8·4	0·24	15·00	6·4	2·03	1·60	0·46	9·29	2·50
10	भूरा 10 YR5/8	7·6	0·30	11·60	4·5	1·75	1·03	0·26	8·49	2·50
11	गाढ़ा-भूरा 10 YR5/8	7·7	0·30	12·00	7·6	1·70	0·87	0·42	10·81	1·00
12	जैतून 5 Y5/6	8·2	0·39	11·50	7·2	2·38	1·05	0·57	12·65	0·50
13	जतून-पीला 2.5 Y6/6	8·5	0·15	9·30	6·4	2·35	1·27	0·25	10·21	2·00
14	हल्का जैतून-भूरा 2.5Y5/4	7·4	0·27	8·00	6·8	1·00	0·56	0·57	9·426	1·50
15	पीला-भूरा 10 YR5/6	7·1	0·36	14·60	9·6	1·00	0 53	0·69	8 46	1·50
16	हल्का-जैतून-भूरा 2.5 Y5/4	7·4	0·33	30·00	18·4	1·78	0·47	0·69	4·34	2·50
17	जैतून-भूरा 2.5 Y5/4	7·1	0·24	25·60	16·4	2·68	1·04	0·24	5·27	3·00
18	जैतून 5 Y4/3	7·1	0·24	28·50	17·4	1·85	0·87	0 82	7·21	4·00
19	जैतून-भूरा 2.5 Y4/4	7·2	0·27	20·60	14·5	1·72	0·75	0·45	5·64	2·50
20	जैतून 5 Y5/3	7·3	0·39	17·50	12·3	2·90	1·03	0·48	8·54	2·00

25—101 लाल, 2.5YR5/6, कठोर, नम करने पर उपरिस्तर से अधिक चिपचिपी, उदासीन पी-एच.

101—152 लाल 2.5 YR 4/6, कठोर, तनु HCl के साथ हल्की झाग, संरचना अनिश्चित।

परिच्छेदिका 2 **स्थान** : खजुरी **तिथि** : 12.4.69

0—46 पीलापन लिए हुए लाल, 5YR5/6, हल्की क्षारकीय।

46—91 पीलापन लिए हुए भूरा, 10YR5/8, पी-एच. लगभग उदासीन, उपरिस्तर की अपेक्षा कोमल।

91—121 गाढ़ा लाल-भूरा, 2·5YR3/4, पी-एच. क्षारकीय, उपरिस्तर की अपेक्षा मृत्तिका की अधिकता।

121—165 लाल-भूरा, 2·5YR3/4, शेष गुण उपर्युक्त स्तरों की भाँति।

परिच्छेदिका 3 **स्थान** : दुद्धी **तिथि** : 12.4.69

0—22 जैतून-भूरा रंग 2.5Y5/4, उदासीन, पौधों की जड़ों तथा कार्बनिक पदार्थों की उपस्थिति, अत्यन्त कठोर तथा दरार-युक्त।

22—63 पीला-जैतूनी रंग, 5Y6/3, कठोर, तनु HCl के साथ बुजबुजाहट।

उपर्युक्त तीनों परिच्छेदिकाओं के अतिरिक्त विस्तृत अध्ययन के लिऐ 20 सतही नमूने (0—15 सेमी०) प्रयुक्त किये गये। इनमें उपस्थित मैंगनीज़ के विभिन्न रूपों का रासायनिक निर्धारण करने के पश्चात् प्राप्त परिणामों को सारणी 3 में प्रस्तुत किया गया है।

सारणी 3

मृदा-परिच्छेदिकाओं एवं सतही नमूनों में मैंगनीज़ के विभिन्न रूपों का वितरण

नमूने परिच्छेदिका	मैंगनीज़ की मात्रा अंश/दस लक्षांश				
	जल-विलेय 1	विनिमेय 2	अपचेय 3	सक्रिय 1+2+3	कुल
1. (1)	2·45	25·81	28·45	56·71	335·65
(2)	2·27	26·42	36·23	64·92	278·15
(3)	1·86	18·60	30 67	51·17	128 66
2. (1)	2·48	36·21	40·15	78·84	285·55
(2)	2·57	38·73	32·75	74·84	316·72
(3)	2·23	17·52	22·17	41·92	452·33
(4)	2·03	27·45	29·26	58·74	326·85
3. (1)	2·15	20·15	45·25	67·55	471·45
(2)	2·36	19·01	41·22	62·59	507·38

सतही नमूने

1	2·85	17·56	32·20	52·61	315·15
2	2·45	25·81	28·45	56·71	335·65
3	2·75	24·25	38·25	65·25	275·15
4	1 97	33·71	32·15	67·83	115·85
5	2·39	23·25	28·15	53·79	292·84
6	2·95	28·45	30·55	70·95	294·41
7	2·48	36·21	40·15	78·84	285·55
8	2·15	12·57	34·75	49·47	303·72
9	2·30	16·54	26·15	44·99	110·72
10	3·25	28·15	31·27	62·67	225·95
11	2·12	32·25	34·28	68·65	107·65
12	2·65	32·25	32·27	67·17	295·27
13	2·60	34·15	42·26	69·01	275·55
14	2·45	27·55	41·26	71·26	250·41
15	2·25	24·55	42·27	69·07	215·85
16	2·15	20·15	45·25	67·55	471·95
17	2·25	18·15	46·28	66·68	485·27
18	3·25	18·25	45·25	66·75	150·42
19	1·85	17·45	16.28	35·50	225·41
20	1·62	33·25	30·15	65·02	145·13

सारणी 4

r मान

क्रम संख्या	चर जिनके मध्य सम्बन्ध देखा गया	'r' मान
1	पी-एच तथा जल विलेय मैंगनीज़	–0·231
2	$CaCO_3$ तथा जल विलेय मैंगनीज़	–0·086
3	मृत्तिका तथा ,, ,, ,,	+0·622
4	कार्बनिक कार्बन तथा ,, ,, ,,	+0·270
5	पी-एच तथा विनिमय मैंगनीज	--0·04
6	$CaCO_3$ तथा ,, ,, ,,	–0·203
7	मृत्तिका तथा ,, ,, ,,	+0·431
8	कार्बनिक कार्बन तथा ,, ,, ,,	+0·312

9	पी-एच तथा	अपचेय	मैंगनीज	+0.264
10	$CaCO_3$ तथा	,,	,,	+0·325
11	मृत्तिका तथा	,,	,,	–0·047
12	कार्बनिक कार्बन तथा	,,	,,	–0·132
13	पी-एच तथा सक्रिय	मैंगनीज़	,,	+0.064
14	$CaCO_3$ तथा ,,	,,	,,	–0·087
15	मृत्तिका तथा ,,	,,	,,	+0·246

परिणाम एवं विवेचना

सारणी 3 में दिये गये परिणामों से यह ज्ञात होता है कि परिच्छेदिका 1 में जल विलेय तथा कुल मैंगनीज़ की मात्रा स्तरों की बढ़ती गहराई के साथ घटती जाती है परन्तु मैंगनीज़ की अन्य अवस्थाओं की मात्राएँ यद्यपि तीसरे अथवा अन्तिम स्तर में उपरिस्तर की अपेक्षा कम हैं लेकिन द्वितीय स्तर में पहले से कुछ अधिक हो जाती हैं। इसी प्रकार दूसरी परिच्छेदिका में भी जल-विलेय मैंगनीज़ तो गहराई के साथ घटता जाता है परन्तु मैंगनीज़ के अन्य रूपों के गहराई के साथ घटने-बढ़ने की कोई निश्चित प्रवृत्ति नहीं दिखाई पड़ती। प्रथम तथा अंतिम स्तर की तुलना करने पर यह पता चलता है कि जल विलेय, विनिमेय, अपचेय तथा सक्रिय मैंगनीज़ नीचे के स्तरों में कम है जबकि बीच में कहीं-कहीं उपरिस्तर से अधिक हो जाते हैं। सम्पूर्ण मैंगनीज़ निम्नतम स्तर में अधिक है। परिच्छेदिका 3 में मैगनीज़ के विभिन्न स्वरूपों का वितरण द्वितीय परिच्छेदिका की तरह घटता-बढ़ता है। मैंगनीज़ की गहराई के साथ घटने-बढ़ने की प्रवृत्ति विभिन्न परिच्छेदिकाओं में अलग-अलग पाई जाती है।

मिट्टियों के सतही नमूनों में जल विलेय, विनिमेय, अपचेय, सक्रिय तथा कुल मैंगनीज़ की औसत मात्राओं का परास क्रमशः 1·62-3·25; 12·57-34·15; 16·28-46·28; 35·50-78·84 तथा 107·65-485·27 अंश प्रति दश लक्षांश है।

जब इन परिणामों में तथा मिट्टियों के भौतिक-रासायनिक गुणधर्मों के बीच सम्बन्ध ज्ञात किया गया तो कई बातें स्पष्ट हुईं इसके लिये परिगणित r मान सारणी 4 में दिये हुए हैं। इन "r" मानों से यह ज्ञात होता है कि जल-विलेय मैंगनीज़ तथा पी-एच. एवं कैल्सियम कार्बोनेट में ऋणात्मक तथा मृत्तिका एवं कार्बनिक कार्बन के साथ धनात्मक सार्थक सम्बन्ध है। ऋणात्मक सम्बन्ध का कारण यही हो सकता है कि उच्च पी-एच. तथा अधिक कैल्सियम कार्बोनेट की उपस्थिति में जल-विलेय मैंगनीज़ अपचेय अथवा अविलेय रूपों में परिणत हो जाता है।

विनिमेय मैंगनीज भी जल-विलेय मैंगनीज़ की तरह पी-एच. तथा कैल्सियम कार्बोनेट के साथ ऋणात्मक सह-सम्बन्ध और मृत्तिका एवं कार्बनिक के साथ धनात्मक सम्बन्ध प्रदर्शित करता है। ऐसे ही परिणाम शर्मन [21], तथा खन्ना[22] द्वारा सूचित हुए हैं। मृत्तिका के साथ धनात्मक सहसम्बन्ध की सूचना बिश्वास[10] तथा यादव एवं कालरा[23] ने भी दी है।

सरल अपचेय मैंगनीज के साथ इससे बिल्कुल विपरीत फल मिले। पी-एच. तथा कैल्सियम कार्बोनेट में वृद्धि के साथ अपचेय मैंगनीज की मात्रा में वृद्धि तथा मृत्तिका और कार्बनिक कार्बन की वृद्धि के साथ ह्रास देखा गया।

यद्यपि सक्रिय मैंगनीज मृत्तिका के साथ धनात्मक सह-सम्बन्ध प्रदर्शित करता है परन्तु यह सार्थक नहीं है। ऐसे ही फल अन्य लोगों ने भी प्रकाशित किये हैं।

तात्पर्य यह कि मैंगनीज की उपलब्धि पी-एच तथा कैल्सियम कार्बोनेट और मृत्तिका तथा कार्बन की मात्रा द्वारा नियंत्रित होगी।

निर्देश

1. आबवी, बी०। स्टड० सेरे० स्टिन्ट० किम०, 1958, **9**, 35-55.
2. बेरिना, डी०। ऐलिक्रोथलेम०, 1961, **3**, 205-231.
3. वर्गमान, डब्ल्यू०। आॅलब्रेश-थैयर-आर्क०, 1965, **8**, 249-263
4. ब्लेयर, ए० डब्ल्यू०। साइन्स, 1936 **42**, 323—348.
5. सरोसी, डी०। एग्रोकेम० तलाज०, 1958, **7**, 351-360.
6. पाइपर, सी० एस०। एग्री० साइंस, 1931, **21**, 782-799.
7. हाइन्जे, एस० जी०। जर्न० सॉयल साइंस, 1957, **8**, 287-300.
8. होसोदा, के०। जर्न० सॉयल साइंस टोकियो, 1953, **24**, 10-14.
9. फिंक, ए०। जर्न० फ्लेरनहेर डंग०, 1956, **73**, 59-73.
10. विश्वास, टी० डी०। नेशनल इन्स्टी० साइं० इण्डिया, 1954, **3**, 193-199.
11. भटनागर, आर० के०। इण्डि० सोसा० सॉयल साइंस, 1966, **14**, 54-60.
12. भट्टाचार्य, पी० के०। इण्डि० साइंस काँग्रेस 1953, भाग 4, 14.
13. चक्रवर्ती, एस० एन०। साइंस एण्ड कल्चर, 1955, **20**, 345-346
14. आन्हेनेयुलू, एम० एल० तथा अन्य। इण्डि० जर्न० एग्री० साइंस, **20**, 343.
16. मित्तल, ओ० पी० तथा अन्य। इण्डि० सोसा० सॉयल साइंस, 1963, **11**, 17-22.
17. मंडल, एन० एल०। सॉयल साइंस, 1962, **94**, 387-391.
18. सक्सेना, एस० एन० तथा बसेड़, बी० एल०। इण्डि० सोसा० सॉयल० साइंस, 1964, **12**, 399-403.
19. मिश्र, एस० जी० तथा मिश्र, पी० सी०। विज्ञान परि० अनु० पत्रि०, 1967, **10**, 147-159.

20. पाइपर, सी० एस० । **सॉयल एण्ड प्लाण्ट एनालि०**, 1966 हंस प्रकाशन, बाम्बे.

21. शर्मन, जी० डी० तथा अन्य । **सॉयल साइंस सोसा० अमेरिकन प्रोसी०**, 1942, **7**, 398-405

22. खन्ना, के० एल० तथा अन्य । **इण्डि० जर्न० सोसा० सॉयल साइंस**, 1954, , 105.

23. यादव, जे० एस० पी० तथा कालरा, के० के० । **जर्न० सॉयल सांइस० सोसा० इण्डिया**, 1964, **12**, 225.

Vijnana Parishad Anusandhan Patrika
Vol. 15, No. 2, April, 1972 Pages 105-115

एक धनायन से संतृप्त मिट्टियों में ग्रहीत फास्फोरस का वितरण

शिव गोपाल मिश्र तथा संतोष कुमार ओझा

रसायन विभाग, इलाहाबाद विश्वविद्यालय, इलाहाबाद

[प्राप्त—जनवरी 1, 1970]

सारांश

जब मिट्टियाँ हाइड्रोजन, पोटैशियम, सोडियम, मैग्नीशियम एवं कैल्सियम-जैसे एक अथवा द्वि-संयोजी धनायनों से संतृप्त की जाती हैं तो मिट्टी द्वारा ग्रहीत फास्फोरस का पुनर्वितरण होता है। प्रत्येक दशा में ऐल्यूमीनियम-फास्फेट ही ग्रहीत फास्फेट का प्रमुख अंश होता है। कैल्सियम से संतृप्त मिट्टी में मोनो कैल्सियम फास्फेट के स्थान पर अविलेय अवस्था में डाले गए फास्फेट का परिवर्तित होना एक कुतूहलपूर्ण प्रेक्षण है। हाइड्रोजन से संतृप्त मिट्टियों में कैल्सियम-फास्फेट की मात्रा में ह्रास, किन्तु अन्य संयोजनों में वृद्धि देखी गई है।

फास्फेट अवशोषण के फलस्वरूप मिट्टियों में विनिमेय कैल्सियम की मात्रा निरन्तर कम होती पाई गई।

Abstract

Pattern of P distrilbution in soils saturated with single cations. *By* S. G. Misra and S. K. Ojha, Agricultural Chemistry Section, Chemistry Department, Allahabad University, Allahabad.

When the soils are saturated with respect to monovalent and divalent cations such as H^+, K^+, Na^+, Mg^{++} and Ca^{++} the distribution pattern of retained P by the soils undergoes a considerable change and gets itself redistributed. In every case, Al-P constitutes the main fraction into which the retained *P* is found to exist. It is interesting to note that P, instead of joining Ca combination, goes to increase unrecovered P when calcium saturated black soils are treated with $Ca(H_2PO_4)_2.H_2O$. Saturation of exchange complex with H^+ ions leads to a depletion of Ca-bound P but encourages other combinations.

There is always a decrease in exchangeable Ca^{++} as a result of P retention.

किसी एक धनायन (जैसे $\overset{++}{Ca}$, $\overset{++}{Mg}$, $\overset{+}{Na}$, $\overset{+}{K}$, H) से मिट्टी को संतृप्त करके किये जाने वाले अध्ययन नगण्य हैं। 4·0 से 6·5 मृदा पी-एच के बीच विनिमेय कैल्सियम एकसंयोजी सोडियम एवं पोटैशियम

की अपेक्षा ग्रहीत फास्फोरस की मात्रा में वृद्धि करने में अधिक प्रभावकारी होता है ।[1,2] ऐसी धारणा है कि ऐसा मृत्तिका-कैल्सियम-फास्फेट [1] संकीर्ण बनने के कारण होता है (एलिसन, [2] नफताल, [3] एवं पीर्किन्स) [4] । मैटसन एवं उनके सहयोगियों [5] का एक अन्य मत भी है जिसके अनुसार कैल्सियम एवं फास्फोरस का संयोग आवश्यक नहीं है । इस विचार धारा के अनुसार कैल्सियम संतृप्त मिट्टी सोडियम एवं पोटैशियम संतृप्त मिट्टी से अधिक फास्फोरस का अवशोषण करेगी । अतः कैल्सियम-फास्फोरस के संयोग का प्रश्न ही नहीं उठता । अन्य वैज्ञानिकों के अनुसार कैल्सियम के संयोग से फास्फोरस का अवशोषण 6·5 या इससे अधिक पी-एच वाली मिट्टियों में हो सकता है, जिनमें कैल्सियम विनिमेय समिश्र या कैल्सियम कार्बोनेट से प्राप्त होता है ।

मिट्टी को एक धनायन से संतृप्त करके फास्फोरस के अभिग्रहण एवं उसके वितरण से भारतीय मृदाओं के लिये कोई अध्ययन प्राप्य नहीं है, इसलिये दो प्रमुख भारतीय मृदाओं (लाल एवं काली) को एक धनायन से संतृप्त करके तीन फास्फेट स्रोतों के अभिग्रहण एवं उसके वितरण का विस्तृत अध्ययन किया गया ।

प्रयोगात्मक

इस अध्ययन में तीन प्रमुख मिट्टियाँ (एक लाल एवं दो काली), जिनका रासायनिक संघटन पहले से ज्ञात है, प्रयुक्त की गई हैं । इन्हीं मिट्टियों से पोटैशियम, सोडियम, कैल्सियम एवं मैग्नीशियम संतृप्त मिट्टियाँ तत्वों के क्लोराइड के नार्मल विलयन का प्रयोग करके बनाई गईं । हाइड्रोजन संतृप्त मिट्टियाँ $0 \cdot 1N$ हाइड्रोक्लोरिक अम्ल का प्रयोग करके निर्मित की गईं । इनके कतिपय गुणधर्मों का विवरण सारणी 1 में दिया गया है ।

फास्फोरस के तीन विलेय स्रोत (अमोनियम फास्फेट, पोटैशियम फास्फेट एवं मोनो-कैल्सियम फास्फेट) एक धनायन से संतृप्त मिट्टियों में डाले गये एवं उनका अभिग्रहण तथा वितरण ज्ञात किया गया ।

फास्फोरस का मापन:

एक धनायन से संतृप्त 1 ग्राम मिट्टी को सभी फास्फोरस स्रोतों के 10 मिली० विलयन के साथ आधा घंटा तक हिलाया गया और रात भर के लिये रख दिया गया । फास्फोरस 50 मिग्रा० प्रति 100 ग्राम मिट्टी के अनुपात में डाला गया । दूसरे दिन चूषक-पम्प की सहायता से विलयन को मिट्टी से पृथक किया गया । छनित में फास्फोरस की मात्रा का मापन जैक्सन [6] की रंगमापी विधि का प्रयोग करके किया गया । प्रारम्भ में डाली गई फास्फोरस की मात्रा एवं छनित में उपस्थित फास्फोरस की मात्रा के अन्तर को ग्रहीत या धारित फास्फोरस और 100 ग्रा० मिट्टी द्वारा मिलीग्राम फास्फोरस की ग्रहीत मात्रा को फास्फोरस धारण क्षमता (PRC) कहा गया है ।

मिट्टी को विलयन से अलग करने के पश्चात् उसे पुनः सम्बन्धित बीकरों में ले लिया गया । इन मिट्टियों में जैक्सन [6] की विधि का प्रयोग करके अविशोषित-फास्फोरस, ऐल्यूमीनियम फास्फेट, लोह फास्फेट एवं कैल्सियम फास्फेट का निश्चयन किया गया । मिट्टी में मूल रूप से उपस्थित विभिन्न

फास्फेटों की मात्रा को अभिग्रहण के पश्चात् ज्ञात की गई सम्बन्धित फास्फेट की मात्राओं से घटा दिया गया। प्राप्त परिणाम सारणी 2-4 में प्रस्तुत हैं।

फास्फोरस उपचारित मिट्टियों में कैल्सियम की मात्रा :

एक नये प्रयोग के द्वारा मूल मिट्टियों एवं धनायन-संतृप्त मिट्टियों को फास्फोरस से उपचरित करने के पश्चात् प्राप्त छनित में कैल्सियम की मात्रा ज्ञात की गई। फास्फोरस उपचारित मिट्टियों का विनिमेय कैल्सियम रिचर्ड विधि[7] से ज्ञात किया गया।

प्रस्तुत शोधपत्र में कुछ संकेतों का प्रयोग जान बूझ कर किया गया है जिनका विवरण यहाँ देना आवश्यक है।

PRC—100 ग्राम मिट्टी द्वारा मि०ग्रा० फास्फोरस की ग्रहीत मात्रा।

प्रतिशत उपलब्धि { अधिशोषित फास्फोरस + ऐल्यूमीनियम फास्फोरस + लोह फास्फोरस + कैल्सियम फास्फोरस के योग को PRC के प्रतिशत के रूप में

परिणाम

असंतृप्तता का प्रभाव (H-Soil) : लाल एवं काली मिट्टियों को $0{\cdot}1N$ हाइड्रोक्लोरिक अम्ल से निक्षालित करने के फलस्वरूप असंतृप्त मिट्टियों का निर्माण होता है जिसका प्रभाव ग्रहीत फास्फोरस के वितरण पर पड़ता है। प्राप्त आंकड़ों के विवेचन से विदित होता है कि काली मिट्टी से बनाई गई हाइड्रोजन-मिट्टी की फास्फोरस धारण क्षमता लाल मिट्टी से बनाई गई असंतृप्त मिट्टी की अपेक्षा अधिक पाई गई, फास्फोरस का स्रोत चाहे जो भी हो। अमोनियम एवं पोटैशियम फास्फेटों के उपयोग से फास्फोरस के स्रोत के रूप में क्रमशः अधिकतम एवं न्यूनतम PRC मान प्राप्त हुए। इससे यह विदित होता है कि फास्फोरस स्रोत में उपस्थित धनायन का भी फास्फोरस के अभिग्रहण में अत्यन्त महत्व है।

आँकड़ों से यह भी विदित होता है कि दोनों प्रकार की मिट्टियों में ग्रहीत फास्फोरस का प्रमुख भाग ऐल्यूमीनियम फास्फोरस के रूप में विद्यमान है और लोह फास्फोरस की मात्रा बहुत कम है। यह कौतूहलपूर्ण है कि लाल मिट्टी से बनाई गई असंतृप्त मिट्टी में मोनोकैल्सियम फास्फेट को फास्फोरस के स्रोत के रूप में प्रयोग करने पर लोह-फास्फोरस अनुपस्थित पाया गया। दोनों प्रकार की मिट्टियों से प्राप्त असंतृप्त मिट्टियों में भी कैल्सियम-फास्फोरस की उपस्थिति खोज का विषय है।

द्वि-संयोजी धनायनों से मिट्टी को संतृप्त करने का प्रभाव :

मिट्टियों को कैल्सियम से संतृप्त करने पर यह देखा गया कि काली मिट्टी द्वारा प्रदर्शित PRC का मान लाल मिट्टी की अपेक्षा अधिक है। फास्फोरस के स्रोत का इस मान पर कोई प्रभाव नहीं पड़ता।

काली मिट्टी द्वारा ग्रहीत फास्फोरस का मुख्य भाग ऐल्यूमीनियम-फास्फोरस के रूप में और तदनन्तर लोहे फास्फोरस के रूप में प्राप्त होता है। कैल्सियम संयोजन में फास्फोरस की मात्रा काफी कम पाई गई। मोनो-कैल्सियम फास्फेट का फास्फोरस स्रोत के रूप में प्रयोग काली मिट्टी में कैल्-

सयम संयोजन में फास्फोरस की नगण्य मात्रा प्रस्तुत करता है जबकि लाल मिट्टी में ऐसा नहीं होता। मैग्नीशियम-संतृप्त मिट्टियां भी कैल्सियम-संतृप्त मिट्टियों की तरह ही आचरण करती हैं। मिट्टी को कैल्सियम एवं मैग्नीशियम से संतृप्त करने पर भी ग्रहीत फास्फोरस की उपलब्धि में असंतृप्त मिट्टी की अपेक्षा कोई सुधार नहीं होता।

एक-संयोजी धनायनों (Na एवं K) से मिट्टी को संतृप्त करने का प्रभाव :

एक धनायनों (Na एवं K) से संतृप्त मिट्टियों की फास्फोरस धारण क्षमता असंतृप्त एवं द्वि-संयोजी धनायनों से संतृप्त मिट्टियों की अपेक्षा कम पाई गई।

लाल मिट्टी में ग्रहीत फास्फोरस का अधिकांश भाग ऐल्यूमीनियम के संयोजन में, तदनन्तर लोह के संयोजन में प्राप्त होता है। काली मिट्टी में पोटैशियम डाइ हाइड्रोजन फास्फेट को फास्फोरस स्रोत के रूप में प्रयोग करने पर लोह-संयोजन की अपेक्षा कैल्सियम-संयोजन में फास्फोरस की अधिक मात्रा प्राप्त हुई।

सोडियम संतृप्त मिट्टियां अधिक क्षारीय होने के कारण पोटैशियम संतृप्त मिट्टियों की अपेक्षा अधिक फास्फोरस ग्रहीत करती हैं। ऐसे भी स्थल हैं जहां कैल्सियम-संयोजी फास्फोरस का अभाव दोनों प्रकार की मिट्टियों में पाया गया। ग्रहीत फास्फोरस की उपलब्धि काली मिट्टी में लाल मिट्टी की अपेक्षा अधिक प्राप्त हुई।

मिट्टियां चाहे संतृप्त हों या असंतृप्त, अधिशोषित फास्फोरस की मात्रा में कोई महत्वपूर्ण विविधता नहीं पाई गई।

विनिमेय एवं जल विलेय कैल्सियम में परिवर्तन :

मिट्टियों को फास्फोरस से उपचारित करने के पश्चात् विनिमेय कैल्सियम एवं जल विलेय कैल्सियम से सम्बन्धित आंकड़े सारणी 5 में दिये गये हैं। आंकड़ों से विदित होता है कि जल विलेय कैल्सियम की मात्रा अत्यन्त कम है। मोनों कैल्सियम फास्फेट को फास्फोरस स्रोत के रूप में प्रयोग करने पर दोनों मिट्टियों में अधिक जल-विलेय कैल्सियम प्राप्त हुआ, जैसा कि अवश्यम्भावी है।

सारणी 1

लाल तथा काली मिट्टियों से व्युत्पन्न मिट्टियों के कुछ रासायनिक लक्षण

		विनिमेय Ca^{++}	अकार्बनिक P (mg/100 g)		
मिट्टियाँ	pH	m.e./100 g	Al—P	Fe—P	Ca—P
लाल मिट्टी					
H मिट्टी	3·0	1·45	1·0	4·2	2·5
K मिट्टी	7·0	2·1	0·75	2·7	1·5
Ca मिट्टी	7·1	10·0	1·0	3·7	2·5
Mg मिट्टी	6·5	3·0	0·75	3·2	1·0
Na मिट्टी	8·0	5·9	0·75	3·2	3·5

काली मिट्टी, बलिया की

H मिट्टी	2·7	0·08	4·0	8·2	3 5
K मिट्टी	7·3	2·8	2·0	6·2	16·5
Ca मिट्टी	7·4	42·4	3·75	5·2	15·5
Mg मिट्टी	7·4	2·54	2·25	6·2	15·5
Na मिट्टी	9·0	3·4	2·0	6·2	15·5

काली मिट्टी, मिर्जापुर की

H मिट्टी	2·7	1·25	4·0	7·2	2·5
K मिट्टी	8·2	7·4	3·0	3·7	16·5
Ca मिट्टी	7·6	49·8	3·25	4·2	18·5
Mg मिट्टी	8·0	8·0	3·75	3·7	15·5
Na मिट्टी	9·0	8·5	3·5	4·7	18·5

प्रारम्भिक मिट्टियों का रासायनिक संघटन

	सेस्क्वी-ग्राक्साइड	$CaCO_3$	कार्बनिक C	pH	कुल P	Al—P	Fe—P	Ca—P	कार्बनिक P
					mgP/100 g				
लाल मिट्टी	5·3	0·87	0·76	6·4	27·75	0·75	2·0	2·0	6·75
काली मिट्टी, बलिया	16·7	1·75	0·52	8·0	41·0	1·5	4·7	10·50	9·5
काली मिट्टी, मिर्जापुर	17·9	2·50	0·48	8·3	37·5	2·0	3·2	13·2	7·0

यह भी देखा गया कि फास्फोरस डालने के फलस्वरूप विनिमेय कैल्सियम की मात्रा में कमी पाई गई। यह कमी 0·09 से 6·7 m·e·/100 ग्राम पाई गई, जबकि छनित में जलविलेय कैल्सियम की मात्रा किसी भी दशा में 1·94 m.e./प्रति 100 ग्राम से अधिक नहीं थी। काली मिट्टी में विनिमेय कैल्सियम की मात्रा में लाल मिट्टी की अपेक्षा अधिक कमी हुई। इससे यह विदित होता है कि विनिमेय कैल्सियम से फास्फोरस का संयोग ही विनिमेय कैल्सियम की कमी का कारण है। परन्तु यह आश्चर्यजनक है कि जब विभिन्न प्रभाजों का परिमापन किया जाता है तो कैल्सियम-संयोजन में फास्फोरस का अभाव लगता है। यहां तक कि कैल्सियम संतृप्त मिट्टियों में भी कैल्सियम-संयोजन में फास्फोरस के बढ़ने के स्थान पर अनुपलब्ध फास्फ़ोरस की मात्रा बढ़ती है। ऐसा प्रतीत होता है कि कैल्सियम-संयोजन में फ़ास्फोरस कुछ विशिष्ट दशाओं में अविलेय हो जाता है जो साधारणतया प्रभाजित नहीं किया जा सकता।

सारणी 2

संतृप्त मिट्टियों में अभिग्रहीत फास्फेट का वितरण (जब P स्रोत KH_2PO_4 है)

मिट्टियाँ	PRC	अभिग्रहीत P का वितरण, PRC के % में Ad-P 1	Al-P 2	Fe-P 3	Ca-P 4	उपलब्ध (1+2+3+4) 5	अनुपलब्ध (100–5) 6
लाल मिट्टी							
H मिट्टी	18·0	11·7	40·0	7·2	12·7	71·56	28·44
K मिट्टी	14·0	3·6	47·8	16·4	21·4	89 17	10·83
Ca मिट्टी	35·0	7·9	32·0	13·7	15·7	69 26	30·74
Mg मिट्टी	22 0	7·9	40·0	15·0	19·1	82·05	17·95
Na मिट्टी	35·0	0·7	32·5	15·1	0	48·31	51·68
मूल मिट्टी	18·0	11·1	44·4	27·7	16·6	99·8	0·2
काली मिट्टी, बलिया की							
H मिट्टी	36·0	3·5	39·4	10·4	29·1	82·47	17·53
K मिट्टी	16·0	10·9	51·2	5·0	18·7	85·83	14·17
Ca मिट्टी	42·0	7·1	45·2	20·9	—	73·24	26·76
Mg मिट्टी	33·0	3·3	42·4	6·9	3 03	55·66	44·34
Na मिट्टी	39·0	1·9	57·0	12·3	—	71·22	28·78
मूल मिट्टी	30·0	6·6	31·66	14·32	32 84	85·42	14 58
काली मिट्टी, मिर्जापुर की							
H मिट्टी	39·0	7·7	40·2	12·3	2·5	62·69	37·31
K मिट्टी	21·0	5·9	39 0	6·4	7·1	58·45	41·55
Ca मिट्टी	43·0	8·7	53·0	14·6	—	76·32	23·68
Mg मिट्टी	33·0	7·6	36·3	7·0	1·2	52·07	47·93
Na मिट्टी	41·0	0·6	54·1	9·2	—	63·7	36·3
मूल मिट्टी	29·0	10·3	41·3	10·31	37·06	98·97	1·03

सारणी 3

संतृप्त मिट्टियों में अभिग्रहीत फास्फेट का वितरण (जब P स्रोत $NH_4 H_2 PO_4$ है)

मिट्टियाँ	PRC	अभिग्रहीत P का वितरण, PRC के % में Ad-P 1	Al-P 2	Fe-P 3	Ca-P 4	उपलब्ध (1+2+3+4) 5	अनुपलब्ध (100–5) 6
लाल मिट्टी							
H मिट्टी	34·0	6·6	23·5	3·8	10·3	44·4	53·6
K मिट्टी	14·0	3·6	51·7	23·5	14·3	93·1	6·9
Ca मिट्टी	32·0	7·8	34·4	16·5	7·8	66·5	33·5
Mg मिट्टी	31·0	4·8	36·3	17·0	8·0	66·1	33·9
Na मिट्टी	32·0	0 62	32·0	18·4	3·1	59·7	40·3
मूल मिट्टी	22·0	9·09	39·09	22·73	9·09	80·0	20·0
काली मिट्टी, बलिया की							
H मिट्टी	53·0	1·9	40·0	7·1	11·3	60·3	39·7
K मिट्टी	18·0	8·3	55·5	10·0	13·9	87·7	12·3
Ca मिट्टी	41·0	6·8	43·3	21·4	—	72·5	27·5
Mg मिट्टी	36·0	2·9	38·2	5·0	4·1	50·2	49·8
Na मिट्टी	29·0	1·5	68·9	30·3	—	100·7	—
मूल मिट्टी	32·0	6·25	41·87	16·56	28·12	93·8	6·2
काली मिट्टी, मिर्जापुर की							
H मिट्टी	50·0	5·6	40·0	5·6	10·0	61·2	38·8
K मिट्टी	18·0	6·6	45·0	12·8	19·4	83·8	16·2
Ca मिट्टी	3[illegible]·0	9·2	35·3	6·0	6·4	56·9	43·1
Mg मिट्टी	46·0	5·2	48·3	17·0	—	70·5	29·5
Na मिट्टी	36·0	5·5	57·0	13·3	—	77·5	24·5
मूल मिट्टी	30·0	10 0	39·53	14·32	27·48	91·33	8·67

सारणी 4

संतृप्त मिट्टियों में अभिग्रहीत फास्फेट का वितरण (जब P स्रोत Ca $(H_2PO_4)_2 H_2O$ है)

मिट्टियाँ	PRC	अभिग्रहीत P का वितरण, PRC के % के रूप में Ad–P 1	Al–P 2	Fe–P 3	Ca–P 4	उपलब्ध (1+2+3+4) 5	अनुपलब्ध (100–5) 6
लाल मिट्टी							
H मिट्टी	22·0	11·8	36·3	0	7·0	55·1	44·9
K मिट्टी	19·0	3·2	39·4	20·4	15·7	78·3	21·7
Ca मिट्टी	28·0	7·1	25·0	13·4	17·8	63·4	36·4
Mg मिट्टी	32·0	4·7	28·1	11·9	6·2	50·9	49·1
Na मिट्टी	20·0	1·0	37·1	11·5	5·0	54·6	45·4
मूल मिट्टी	22·0	9·5	34·08	25·91	9·09	78·58	21·42
काली मिट्टी, बलिया की							
H मिट्टी	41·0	3·0	42·7	10·5	13·4	69·6	30·0
K मिट्टी	16·0	10·0	62·5	18·75	9·9	100·5	0
Ca मिट्टी	48·0	5·2	27·8	11·0	—	44·0	56·0
Mg मिट्टी	44·0	2·2	35·2	10·9	1·0	49·3	50·7
Na मिट्टी	18·0	3·3	66·6	10·0	—	79·9	20·1
मूल मिट्टी	32·0	7·5	40·6	21·2	21·8	91·28	8·76
काली मिट्टी, मिर्जापुर की							
H मिट्टी	43·0	7·0	37·7	5·3	7·0	57·0	43·0
K मिट्टी	14·0	8·6	64·2	16·4	10·7	99·9	0·1
Ca मिट्टी	36·0	8·8	40·2	17·4	—	66·4	33·6
Mg मिट्टी	37·0	6·9	34·7	11·6	1·3	54·5	45·5
Na मिट्टी	19·0	1·0	55·2	0	37·8	—	—
मूल मिट्टी	30·0	8·0	40·0	8·35	25·81	82·16	17·84

सारणी 5

फास्फेट उपचारित मिट्टियों में विनिमेय Ca^{++} तथा छनितों में Ca^{++}

	मूलतः विनिमेय	KH_2PO_4		$NH_4H_2PO_4$		$Ca(H_2PO_4)_2.H_2O$	
		मिट्टी 1	छनित 2	मिट्टी 3	छनित 4	मिट्टी 5	छनित 6
लाल मिट्टी							
मूल मिट्टी	9·1	8·1	0·038	8·7	0·58	8·1	0·58
H मिट्टी	1·45	0·58	0·029	1·35	0·58	2·3	0·58
K मिट्टी	2·1	1.74	0·58	1·94	0·58	3·45	0·58
Ca मिट्टी	10·0	8·9	0·97	9·1	0·97	10·08	1·94
Mg मिट्टी	3·4	1·55	0·038	1·94	0·038	3·1	0·58
Na मिट्टी	5·9	2·3	0·038	2·32	0·58	—	—
काली मिट्टी : बलिया की							
मूल मिट्टी	31·4	30·07	0·038	31·0	0·038	32·7	0·58
H मिट्टी	0·58	0·80	0·038	0·80	0·77	2·7	0·77
K मिट्टी	2·8	2·7	0·038	2·6	0·58	5·0	0·038
Ca मिट्टी	42·4	37·8	0·031	39·3	2·9	38·8	0·349
Mg मिट्टी	2·59	2·32	0·38	2·5	0.038	2·88	0·58
Na मिट्टी	3·4	3·2	0·5	3·2	0·58	—	—
काली मिट्टी : मिर्जापुर की							
मूल मिट्टी	41·2	40·7	0·5	40·0	0·77	42·8	0·77
H मिट्टी	1·25	1·16	0·038	1·2	0·77	0·31	0·77
K मिट्टी	7·4	7·1	0·58	0·87	0·58	8·5	0·82
Ca मिट्टी	49·8	43·1	0·31	44·6	2·91	45·7	0·349
Mg मिट्टी	8·0	6·7	0·58	7·5	0·58	7·1	0·58
Na मिट्टी	8·5	12·4	0·75	8·5	0·58	—	—

विवेचना

प्राप्त PRC के मानों से यह विदित होता है कि काली मिट्टी की फास्फोरस धारण क्षमता लाल की अपेक्षा अधिक है, काली मिट्टी में मूलतथा उपस्थित सेस्क्वीआक्साइड एवं चूने की अधिक मात्रा इसका कारण हो सकता है। मूल लाल मिट्टी में डाले गये फास्फेट का वितरण, ऐल्यूमीनियम फास्फेट, लोह-फास्फेट एवं तब कैल्सियम फास्फेट क्रम से होता है जबकि मूल काली मिट्टी में यह वितरण ऐल्यूमीनियम-फास्फेट, फिर कैल्सियम फास्फेट एवं तब लोह-फास्फेट प्रकार का है।

जब मूल मिट्टियां एक-धनायन से संतृप्त कर दी जाती हैं तो ग्रहीत फास्फोरस के वितरण का स्वरूप बदल जाता है। मूल मिट्टियों की अपेक्षा संतृप्त मिट्टियों में अनुपलब्ध फास्फोरस की मात्रा में वृद्धि ही प्रमुख अन्तर दिखाई पड़ता है।

लाल एवं काली मिट्टियों को सोडियम एवं पोटैशियम से संतृप्त करने पर ऐल्यूमीनियम-फास्फेट में वृद्धि होती है। पोटैशियम एवं सोडियम से मिट्टी को संतृप्त करने पर विनिमेय कैल्सियम प्रतिस्थापित होता है एवं मृदा पी-एच में वृद्धि होती है। इससे यह निष्कर्ष निकाला जा सकता है कि सोडियम एवं पोटैशियम द्वारा कैल्सियम के प्रतिस्थापन से ऐल्यूमिनियम फास्फोरस में वृद्धि होती है। दो काली मिट्टियों को जब कैल्सियम से संतृप्त किया जाता है तो पोटैशियम फास्फेट के डालने पर केवल ऐल्यूमीनियम-फास्फेट में वृद्धि होती है। इन मिट्टियों के विनिमेय समिश्र में मैग्नीशियम एवं हाइड्रोजन की उपस्थिति ऐल्यूमीनियम-फास्फेट प्रभाज की न्यूनतम मात्रा प्रदर्शित करती है, जबकि नियमतः विनिमेय समिश्र में हाइड्रोजन की उपस्थिति से एल्यूमीनियम-फास्फेट में वृद्धि होनी चाहिये।

काली मिट्टी में लाल मिट्टी की अपेक्षा अधिक सेस्क्वीआक्साइड की मात्रा होने पर भी, लाल मिट्टी की अपेक्षा लोह संयोजन में फास्फोरस की मात्रा कम पाई जाती है। मूल मिट्टियों में लोह संयोजन में फास्फोरस की मात्रा ऐल्यूमीनियम संयोजन की अपेक्षा आधी पाई जाती है। जब लाल मिट्टी पोटैशियम से संतृप्त की जाती है तो लोह फास्फोरस की उच्चतम मात्रा के प्रत्युत्तर में असंतृप्त मिट्टियों में इस फास्फोरस की न्यूनतम मात्रा पाई जाती है। अन्य धनायनों से संतृप्त मिट्टियां विविध प्रभाव प्रदर्शित करती हैं। काली मिट्टियों में लोह फास्फेट की मात्रा में विशेष अन्तर नहीं दिखाई पड़ता।

कैल्सियम संतृप्त मिट्टियों का विनिमेय कैल्सियम भी फास्फोरस को अविलेय बनाने में सहायक हो सकता है। काली मिट्टी को कैल्सियम से संतृप्त करने पर कैल्सियम फास्फेट में कमी पाई गई। इससे कैल्सियम फास्फेट के अविलेय अवस्था में परिवर्तित हो जाने का आभास मिलता है। इस प्रकार यह ज्ञात होता है कि काली मिट्टी में ग्रहीत फास्फोरस के वितरण को कैल्सियम द्वारा संतृप्त करके बदला जा सकता है। यह निश्चय ही काली मिट्टी की विशेषता है जो लाल मिट्टी नहीं प्रदर्शित करती।

मिट्टी की असंतृप्त अवस्था कैल्सियम-फास्फेट की मात्रा में कमी लाती है जब कि अन्य संयोजनों में वृद्धि होती है। यह पुनः मूल मिट्टियों में ग्रहीत फास्फोरस के वितरण से भिन्न है।

यहां जिस एक प्रमुख बात की ओर इंगित कर देना आवश्यक है, वह यह कि केवल एक धनायन से संतृप्त मिट्टी का निर्माण असम्भव है। ऐसी मिट्टियों के निर्माण के लिये प्रयुक्त विधियां अन्य धनायनों

की उपस्थिति को नहीं रोक पाती जैसा कि सारणी 1 में दिये गये आंकड़ों से विदित होता है। अतः संतृप्तता के आधार पर काली मिट्टी में ग्रहीत फास्फोरस का वितरण बदलता पाया गया। परन्तु सभी दशाओं में ऐल्यूमीनियम-फास्फेट का स्थान मात्रा के आधार पर सदैव सर्वोपरि रहा।

निर्देश

1. एलिसन, एल० ई०। **सायल साइंस**, 1943, **55**, 333-342.
2. प्रेट, पी० एफ० तथा थार्न, डी० डब्ल्यू०। **सॉयल साइंस सोसा० अमे० प्रोसी०**, 1948, **13**, 213-217.
3. नफताल, जे० ए०। **जर्न० साइन्स सायल, मैन्योर**, 1936, **22**, 64-68.
4. पर्किन्स, ए० टी०। **साँयल साइन्स सोसा० अमे० प्रोसी०**, 1948, **13**, 99-101.
5. मैटसन, एस० तथा सहयोगी। **एन० रायल कालेज**, स्वीडन, 1951, **18**, 128-153.
6. जैक्सन, एम० एल०। Soil Chemical Analysis, एशिया पब्लिशिंग हाउस, प्रथम संस्करण 1962.
7. रिचर्ड, एल० ए०। यू० एस० डी० ए०, हैन्डबुक नम्बर 60, 1954.

Vijnana Parishad Anusandhan Patrika
Vol. 15, No. 2, April, 1972 Pages 117-120

आयरन (III) तथा सीरियम (IV) के *O*-हाइड्राक्सी 4-बेन्जामीडो-थायोसेमीकार्बेजाइड संकीर्णों का स्पेक्ट्रमी प्रकाशमापी अध्ययन

महीपाल स्वामी, देवेन्द्र कुमार रस्तोगी प्रकाश चन्द्र जैन

तथा

अनन्त कुमार श्रीवास्तव

रसायन विभाग, मेरठ कालेज, मेरठ

सारांश

O-हाइड्रॉक्सी 4-बेन्जामीडो-थायोसेमीकार्बेजाइड के आयरन (III) तथा सीरियम (IV) के साथ क्रमशः बैंगनी तथा मदिरा की तरह लाल रंग के संकीर्ण बनते हैं। स्पेक्ट्रमीप्रकाशमापी अध्ययन से ज्ञात होता है कि आयरन (III) तथा सीरियम (IV) संकीर्णों में धातु और लिगैण्ड की निष्पत्ति क्रमशः 1:1 तथा 2:1 है। आयरन (III के संकीर्ण के लिए स्थायित्व स्थिरांक (लघु K) का मान 4·44 (मोल निष्पत्ति विधि द्वारा) प्राप्त होता है, तथा संगत निर्माण की मुक्त ऊर्जा ($\triangle F^{\circ}$) 6·11 कि० कै० है।

Abstract

Spectrophotometric study of *O*-hydroxy 4-benzamidothiosemicarbazide complexes of iron (III) **and cerium** (IV). *By* Mahipal Swami, Devendra Kumar Rastogi, P. C. Jain and Anant Kumar Shrivastava, Chemistry Deptartment, Meerut College, Meerut.

O-Hydroxy-4- benzamidothiosemicarbazide has been found to form violet and wine red coloured complex with Fe(III) and Ce(IV) respectively. The spectrophotometric studies reveal a 1:1 complex in case of iron(III) while the cerium complex is 2 : 1. The stability constant, log K, for iron complex is 4.44 (mole ratio method) and the corresponding free energy of formation $\triangle F^{\circ}$ is 6.11 K. Cal.

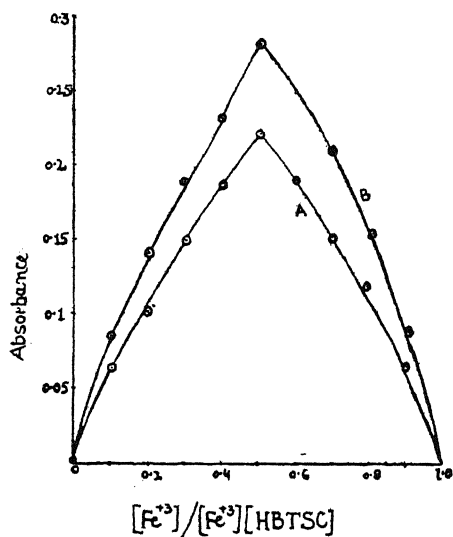
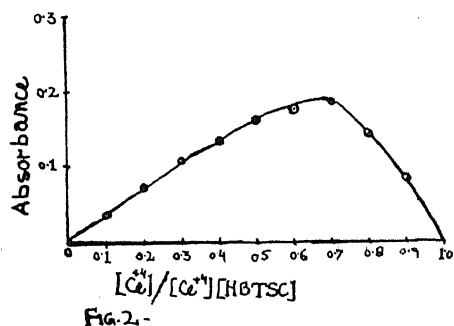
साहित्यावलोकन से ज्ञात होता है कि सल्फर लिगैण्ड कीलेटीकारक के रूप में अत्यधिक प्रयुक्त हुए हैं, क्योंकि इनमें प्रायः असंगत[1, 2] व्यवहार पाया जाता है। *O*-हाइड्राक्सी 4-बेन्जामिडो-थायोसेमीकार्बेजाइड (संक्षिप्त नाम, HBTSC) एक कीलेटीकारक के रूप में प्रयुक्त हो सकता है, क्योंकि इसमें नाइट्रोजन तथा सल्फर दाता रूप में उपसहसंयोजन के लिए प्राप्य हैं। आयरन (III)

तथा सीरियम(IV) के संकीर्ण क्रमशः बैंगनी तथा मदिरा की तरह लाल रंग के बनते हैं। प्रस्तुत शोध पत्र में इन दोनों संकीर्णों का स्पेक्ट्रमीप्रकाशमापी अध्ययन किया गया है।

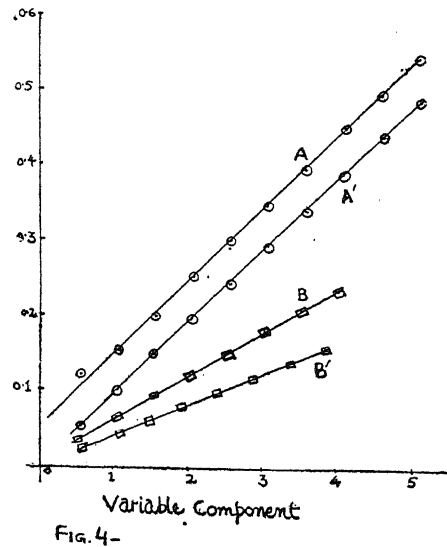
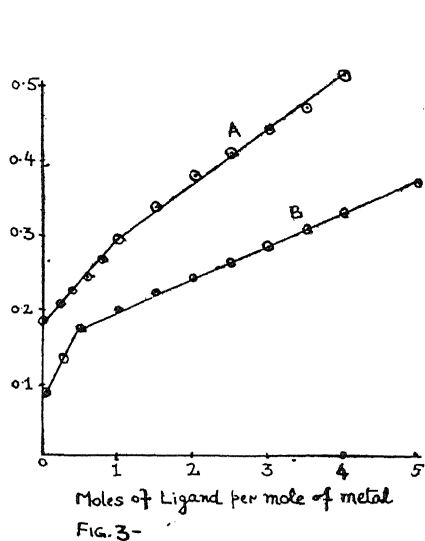
प्रयोगात्मक

वर्मा [3] विधि द्वारा *O*-हाइड्रॉक्सी 4-बेन्जामिडोथायोसेमीकार्बेजाइड तैयार किया गया। 50% परम ऐल्कोहल में इसे विलयित किया गया। विशुद्ध फेरिक क्लोराइड तथा सीरिक अमोनियम नाइट्रेट के प्रभव विलयन बनाकर, उनमें धातु तत्वों को पुनः आकलित किया गया। इन विलयनों के पी-एच मान सोडियम हाइड्रॉक्साइड तथा हाइड्रोक्लोरिक अम्ल द्वारा स्थिर किये गये। सभी अवशोषणांक मापन 302°K ताप पर हिलगर यूवीस्पेक स्पेक्ट्रोफोटोमीटर द्वारा किये गये। पी-एच मापन का कार्य पोलीमेट्रन पी-एच मापी (संयुक्त इलेक्ट्रोड) द्वारा किया गया।

विवेचना

अभिकर्मकों को मिलाने के 1 घंटा पश्चात् सभी तरंगदैर्घ्य अवशोषणांक मापे गये। अधिकतम अवशोषण वाली तरंगदैर्घ्य पर HBTSC का प्रकाशीय घनत्व शून्य के बराबर रहा, परन्तु उपर्युक्त

चित्र 1—जोब की सतत् परिवर्तन विधि द्वारा आयरन(III) तथा HBTSC के समअणुक विलयनों के 371 mμ पर अवशोषणांक।
वक्र A=5 × 10^{-3} M Fe (III) तथा
वक्र B=6.66 × 10^{-3} M Fe (III)

चित्र 2—जोब की सतत परिवर्तन विधि द्वारा सीरियम(IV) तथा HBTSC के समअणुक विलयनों के अवशोषणांक, 390 mμ पर। वक्र A=5 X 10^{-3} M Ce (IV)

तरंगदैर्ध्य पर आयरन (III) तथा सीरियम(IV) के विलयनों का प्रकाशीय घनत्व शून्य नहीं था। अतः आवश्यकतानुसार विभिन्न सांद्रता के आयरन (III) तथा सीरियम(IV) के विलयन बनाकर उनके प्रकाश घनत्व ज्ञात करके, संकीर्णों के प्रकाश घनत्वों में संगत संशोधन किये गये। वोशवर्ध तथा कूपर [4] विधि द्वारा संकीर्णों की रचना ज्ञात की गई। प्रस्तुत शोध द्वारा यह पाया गया कि आयरन (III) संकीर्ण में अधिकतम अवशोषण 371mμ पर हुआ। अतः सभी अध्ययन 371mμ तथा

चित्र 3—मोल अनुपात विधि द्वारा आयरन (III) तथा सीरियम(IV) के HBTSC साथ बने संकीर्णों का अवशोषणांक।

वक्र A=Fe(III)-HBTSC संकीर्ण 371 mμ पर
आरंभिक सान्द्रता 8×10^{-4} M.

वक्र B=Ce(IV)-HBTSC संकीर्ण 390 mμ पर
आरंभिक सान्द्रता 8×10^{-4}M.

चित्र 4—ढाल अनुपात विधि द्वारा आयरन (III), सीरियम(IV) तथा HBTSC के समअणुक विलयनों का अवशोषणांक।

वक्र A,A′=Fe(III) तथा HBTSC क्रमशः परिवर्तित 371 mμ

वक्र B,B′=Ce (IV) तथा HBTSC क्रमशः परिवर्तित 390 mμ

आयरन (III) की आरम्भिक सान्द्रता 2×10^{-3} M तथा

सीरियम (IV) की आरंभिक सान्द्रता 4×10^{-4} M।

380mμ पर किये गये। यद्यपि सीरियम (IV) संकीर्ण में कोई तीक्ष्ण λ_{max}. प्राप्त नहीं होता, तथापि इस संकीर्ण का विस्तृत अध्ययन 380mμ, 390mμ तथा 400 mμ पर किया गया। इन संकीर्णों के संघटन की पुष्टि जोब[6] विधि, मोल अनुपात विधि[6] तथा ढाल अनुपात[7] विधि द्वारा की गई। चित्र (1-4) में सभी प्रेक्षण चित्रित हैं। इन वक्रों से स्पष्ट है कि आयरन (III) तथा HBTSC की निष्पत्ति 1 : 1 है, जबकि सीरियम(IV) में यह निष्पत्ति 2 : 1 है।

आयरन(III) संकीर्ण के स्थायित्व स्थिरांक की गणना मोल अनुपात विधि द्वारा की गई है जिसमें अस्थायित्व स्थिरांक (K') का मान निम्नलिखित समीकरण द्वारा निकाला गया :

$$K' = \frac{(ac)\,(nac)^n}{c.\,(1-a)}$$

जहाँ पर $n=1, c=$ संकीर्ण की सान्द्रता ग्राम / लिटर तथा a' वियोजन स्थिरांक है। वियोजन स्थिरांक का मान निम्न समीकरण द्वारा ज्ञात करते हैं :

$$a = \frac{E_m - Es}{Es}$$

यहाँ पर Es, 1 : 1 पर अवशोषणांक है, तथा E_m वियोजन रहित अवशोषणांक है।

इस विधि द्वारा लघु K तथा $\triangle F^\circ$ के मान क्रमशः 4·44 तथा −6·11 कि० कै० प्राप्त हुए।

कृतज्ञता-ज्ञापन

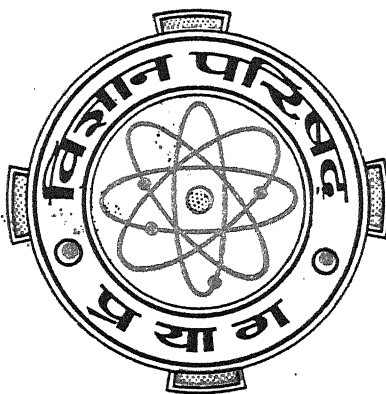
लेखक आर्थिक सहायता के लिए वैज्ञानिक एवं औद्योगिक अनुसंधान परिषद्, नई दिल्ली के आभारी हैं।

निर्देश

1. जैन, पी० सी० तथा निगम, एच० एल०। **इण्डियन जर्न० केमि०**, 1969, **7**, 280
2. वही। **इनार्ग० किम० ऐक्टा**, 1967, **1**, 265
3. वर्मा, आर० एस०। **जर्न० इण्डियन केमि० सोसा०**, 1966, **43** (**8**), 558-61
4. वोशबर्ग तथा कूपर। **जर्न० एम० कैम० सोसा०**, 1941, **63**, 437
5. जोब, पी०। **अन० किम०**, 1928, **9**, 113
6. योह, जे० एच० तथा जो, ए० एल०। **इनड० इग० केम० एनालटि० एड** 1944, **16**, **11**
7. हार्वे, ए० ई० तथा मैनिंग, डी० एल०। **जर्न० एम० कैम० सोसा०** 1950, **72**, 4488

Vijnana Parishad Anusandhan Patrika

विज्ञान परिषद् अनुसन्धान पत्रिका

Vol. 15 July 1972 No. 3

The Research Journal of the Hindi Science Academy

Vijnana Parishad, Maharshi Dayanand Marg, Allahabad, India.

विज्ञान परिषद् अनुसन्धान पत्रिका

भाग 15 | जुलाई, 1972 | संख्या 3

विषय-सूची

Vijnana Parishad Anusandhan Patrika
Vol. 15, No 3, July, 1972, Pages 121-132

अजलीय एवं मिश्रित विलयनों में रजत का सबल एवं निर्बल विनिमायकों पर आयन विनिमय साम्य का अध्ययन

रा० गो० त्रिवेदी एवं रा० प्र० भटनागर

शासकीय स्नातकोत्तर महाविद्यालय, शिवपुरी, म० प्र०

[प्राप्त—नवम्बर 20, 1971]

सारांश

इस शोधपत्र में अजलीय एवं मिश्रित विलयनों में रजत के आयन विनिमय साम्य का अध्ययन प्रस्तुत किया गया है। यद्यपि जलीय विलयनों में विविध आयनों के विनिमय साम्य पर अनेक अध्ययन प्रस्तुत हुए हैं, परन्तु अजलीय एवं मिश्रित विलयनों में ऐसे अध्ययन बहुत कम हैं। रजत एक संक्रामक तत्व होने के कारण अपने विनिमय व्यवहार में साधारण तत्वों के आयनों से भिन्न है। इस कारण चार प्रकार के जल मिश्रित कार्बनिक विलायकों अर्थात् जलीय मेथेनॉल, जलीय एथेनॉल, जलीय ऐसीटोन तथा जलीय डाइआक्सैन में रजत आयन का विनिमय साम्य परीक्षित किया गया है। इन अध्ययनों से आधार पर आयन के साम्य स्थिरांक पर अजलीय विलायक तथा विनिमायक की मात्रा का प्रभाव भी ज्ञात किया गया है। इसी आधार पर माध्यम के कारण होने वाले वरणात्मकता रूपान्तरण के कारणों पर प्रकाश डाला गया है।

यह अध्ययन दो प्रकार के विनिमायकों, सबल एम्बरलाइट IR—120 (H^+) तथा निर्बल एम्बरलाइट IRC—50 (H^+) पर किया गया है। इसमें रजत की सान्द्रता $N/10$ से $N/80$ परास में परिवर्तित करके परिणाम प्राप्त किये गये हैं।

कार्बनिक विलायक का अनुपात भी 0—50% तक परिवर्तित किया गया है।

Abstract

Studies on the ion-exchange equilibria of silver on strong and weak exchangers in non-aqueous and mixed solvents. *By* R. G. Trivedi and R. P. Bhatnagar, Government Post graduate College, Shivpuri, M. P.

Ion-exchange equilibria studies for silver ion in non-aqueous and mixed solvents has been presented in this paper. Though many studies have been presen-

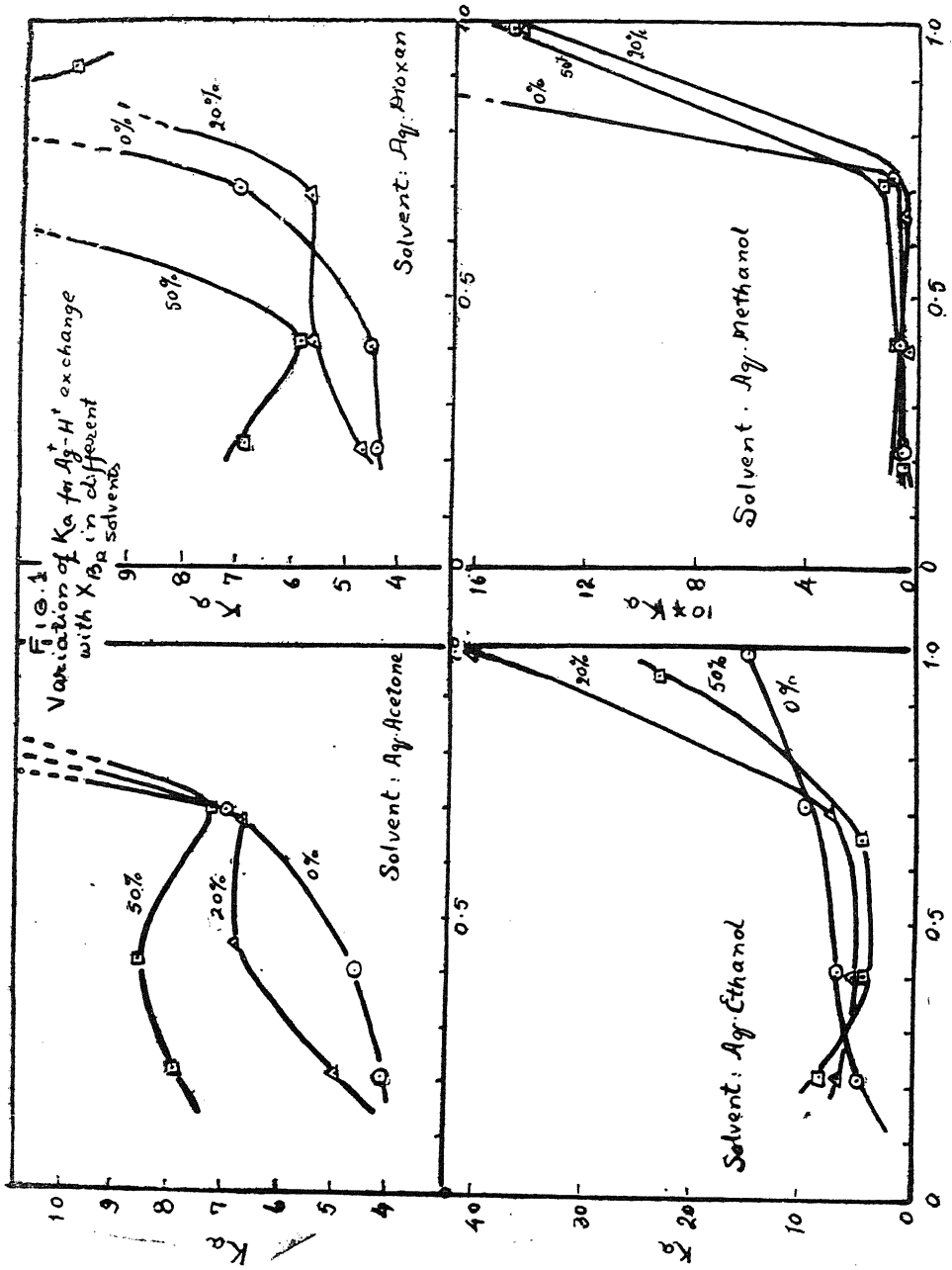
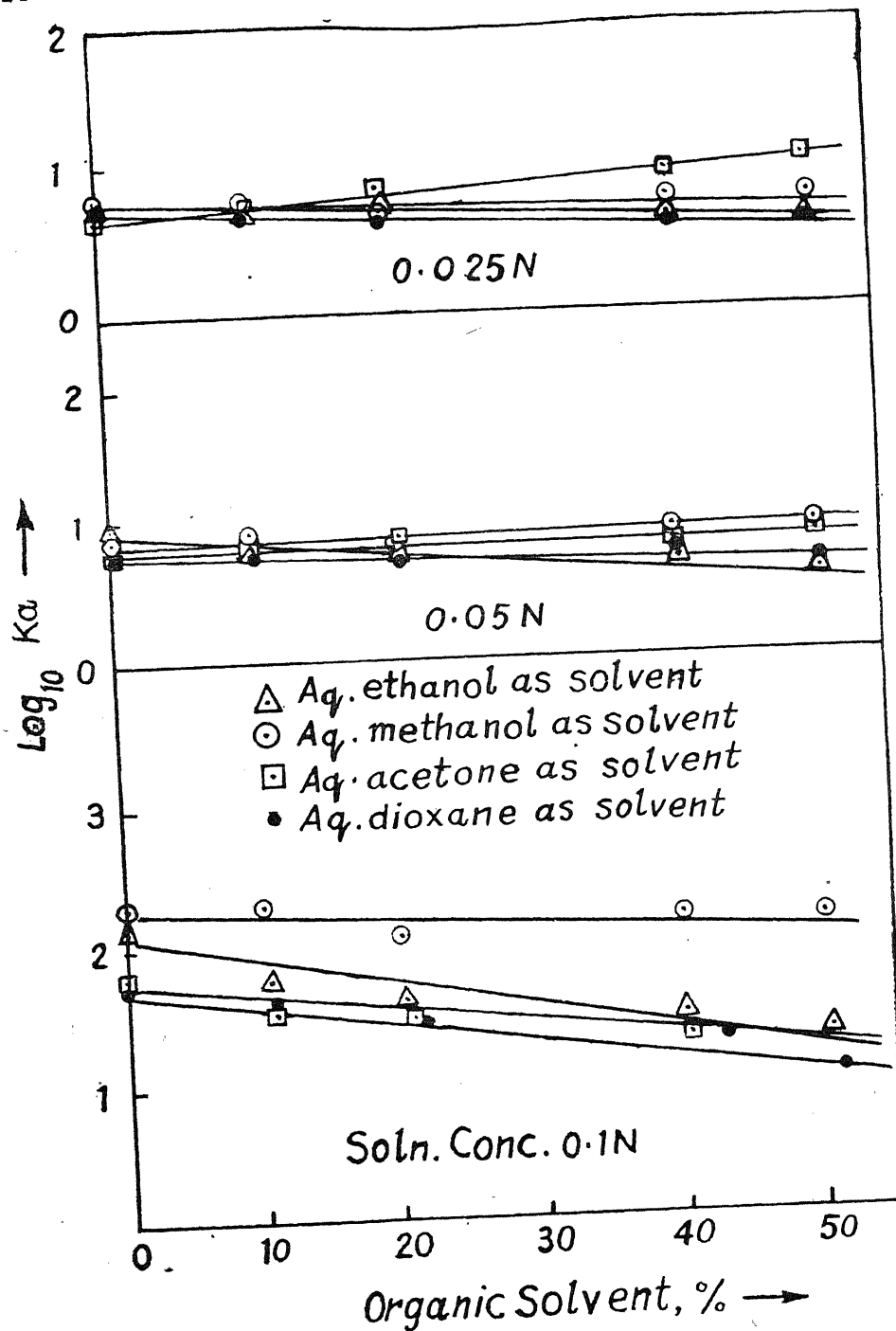
ted for various ions in non-aqueous solutions, very few such studies have been made in non-aqueous and mixed solvents. Silver being a transition element differs from other normal elements ions in its exchange behaviour. Hence four types of mixed aqueous organic solvents i.e., aq-methanol, aq-ethanol, aq-acctone and aq-dioxan have been used to know the effect of non-aqueous solvents and the quantity of exchanger on the equilibrium constant of this ion. On this basis light has been thrown on the reasons for selectivity modification due to change in medium.

Above studies have been made on two types of exchanger, strongly acidic Amberlite IR—120(H^+) and weakly acidic Amberlite IRC—50(H^+) and the results have been obtained by varying the silver concentrations between $N/10$ to $N/80$. The ratio of organic solvent was kept between zero to fifty percent.

जलीय विलयनों में आयन विनिमय साम्य पर अनेक अध्ययन [1-3, 14] प्रस्तुत किये जा चुके हैं, परन्तु अजलीय तन्त्रों में इस प्रकार के केवल कुछ ही अध्ययन [4-13] प्रस्तुत हुए हैं। इन अजलीय विलयनों में किये गये अध्ययनों में से अधिकतर रेज़िन के उत्फुल्लन तथा उसकी विनिमय क्षमता को ही ध्यान में रखकर किये गये हैं। साम्यावस्था से सम्बन्वित अध्यनों में निर्जल मेथेनाल [1], जलीय ऐसीटोन [9, 10, 13], जलीय डाइ-आक्सैन [10, 11, 12] तथा जलीय ऐथेनॉल [11, 12] में कुछ अध्ययन हैं जो अधिकतर समान गुणधर्म वाले क्षार-तत्वों के विनिमय से सम्बन्धित हैं। रजत आयन का अध्ययन पहले जलीय एथेनॉल में कुछ रेज़िनों पर हो चुका है, जिसमें रेज़िन या तो हाइड्रोजन या अमोनियम रूपों में लिया गया है। अतः इस आयन का विनिमय अध्ययन अन्य मिश्रित जलीय विलायकों एवं विभिन्न प्रकार के रेज़िनों में हुआ प्रतीत नहीं होता।

प्रस्तुत अध्ययन में रजत आयन की विनिमय प्रवृत्ति का अध्ययन जलीय मेथेनॉल, ऐसीटोन तथा डाइ-आक्सैन में दो प्रकार के विनिमायकों (प्रबल एवं निर्बल) पर किया गया है। इस अध्ययन में यह ज्ञात करने का यत्न किया गया है कि कार्बनिक विलायक की उपस्थिति से इस आयन की विनिमय प्रवृत्ति किस प्रकार परिवर्तित होती है। इसी प्रकार 'सल्फोनिक अम्ल' प्रकार के अत्यधिक अणु संकरित धनायन विनिमायक एवं 'कार्बोआक्सिलिक अम्ल' प्रकार के निर्बल धनायन विनिमायक के द्वारा विनिमय प्रवृत्ति के परिवर्तन पर भी प्रकाश डालने का यत्न किया गया है।

प्रयोगात्मक

प्रस्तुत अध्ययन में दो प्रकार के विनिमायकों एम्बर लाइट IR1—20 तथा एम्बर लाइट IRC—50, का प्रयोग किया गया। प्रथम प्रबल तथा द्वितीय निर्बल धनायन विनिमायक है। साम्यावस्था अध्ययन के हेतु रजत आयन के विलयनों को शुद्ध जल तथा मिश्रित जलीय कार्बनिक विलायकों में बनाया गया। चार प्रकार के कार्बनिक विलायकों (मेथेनाल, ऐथेनाल, ऐसीटोन तथा डाइ-आक्सैन) को शुद्ध जल से मिश्रित कर 0, 10, 20, 40 एवं 50 प्रतिशत वाले मिश्रित तन्त्र प्राप्त किये गये! इन तन्त्रों में रजत की आयन सान्द्रता 0.1 N, 0.05 N, तथा 0.025 N रखी गयी।

चित्र 1 : विभिन्न विलायकों में Ka का विचरण : X_{BR} के साथ Ag^{+}—H^{+} विनिमय

चित्र 2 : *Ka* तथा कार्बनिक विलायक सान्द्रता में सम्बन्ध

प्रबल विनिमायक द्वारा अध्ययन : इस प्रकार से प्राप्त रजत के विभिन्न विलयनों (50 मिलि०) को 1.0 ग्राम वायु द्वारा सुखाये गये प्रबल विनिमायक एम्बरलाइट IR–120 से क्रिया कराकर साम्य स्थापित किया गया। साम्यावस्था प्राप्ति के लिये प्रबल विनिमायकों के प्रकरण में 24 घन्टे तक रेज़िन को मिश्रित अवस्था में रक्खा गया था। समय समय पर इन तन्त्रों को हिलाया भी गया। साम्यावस्था प्राप्त करने के पश्चात् प्रत्येक तन्त्र में से रेज़िन कण बचाते हुये 50 मिलि० विलयन निकाल कर उसमें रजत आयन की सान्द्रता ज्ञात की गयी। इस प्रकार सभी तन्त्रों में विनिमित रजत आयन की सान्द्रता ज्ञात कर आभासी साम्य-स्थिरांक, K_a की गणना क्रिसमान एवं किचनर [3, 4 14, 17] की पद्धति (जिसे भटनागर ने पहले भी प्रयुक्त किया है) द्वारा की गई।

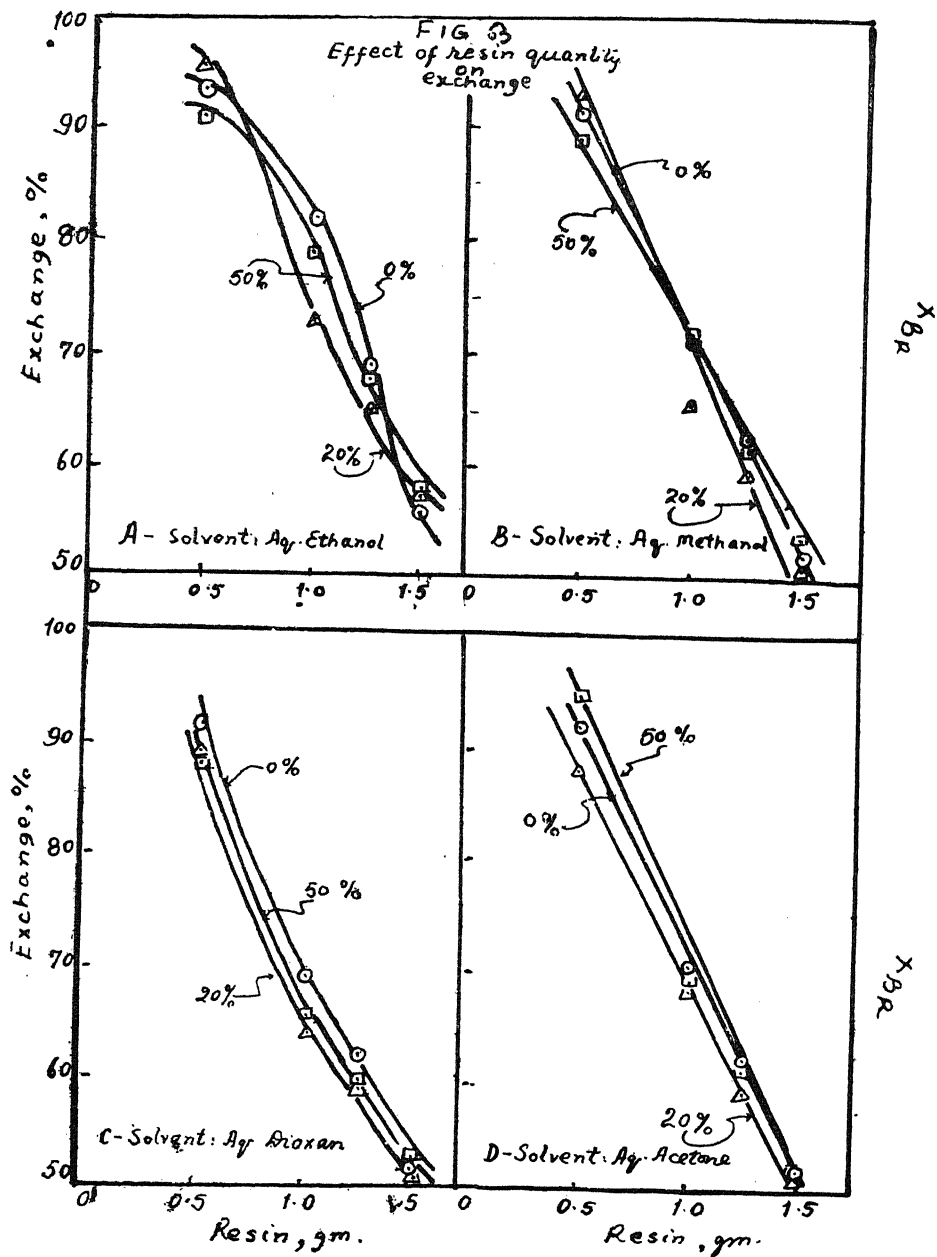
निर्बल विनिमायक द्वारा अध्ययन : इसी प्रकार के अध्ययन 1·0 ग्राम निर्बल विनिमायक, एम्बर-लाइट IRC–50, लेकर भी किये गये। परन्तु यह अध्ययन केवल जलीय एथेनॉल (0, 10, 20, 30, 40 60, प्रतिशत) में ही किये गये। इस अध्ययन में साम्यावस्था प्राप्त करने के हेतु रेज़िन तथा विलयनों को 7 दिन तक साथ रक्खा गया। तत्पश्चात् उपर्युक्त प्रकार से ही विलयन प्रावस्था का रजत आयन के लिये आकलन किया गया, तथा प्राप्त आंकडों से, Ka की गणना की गयी।

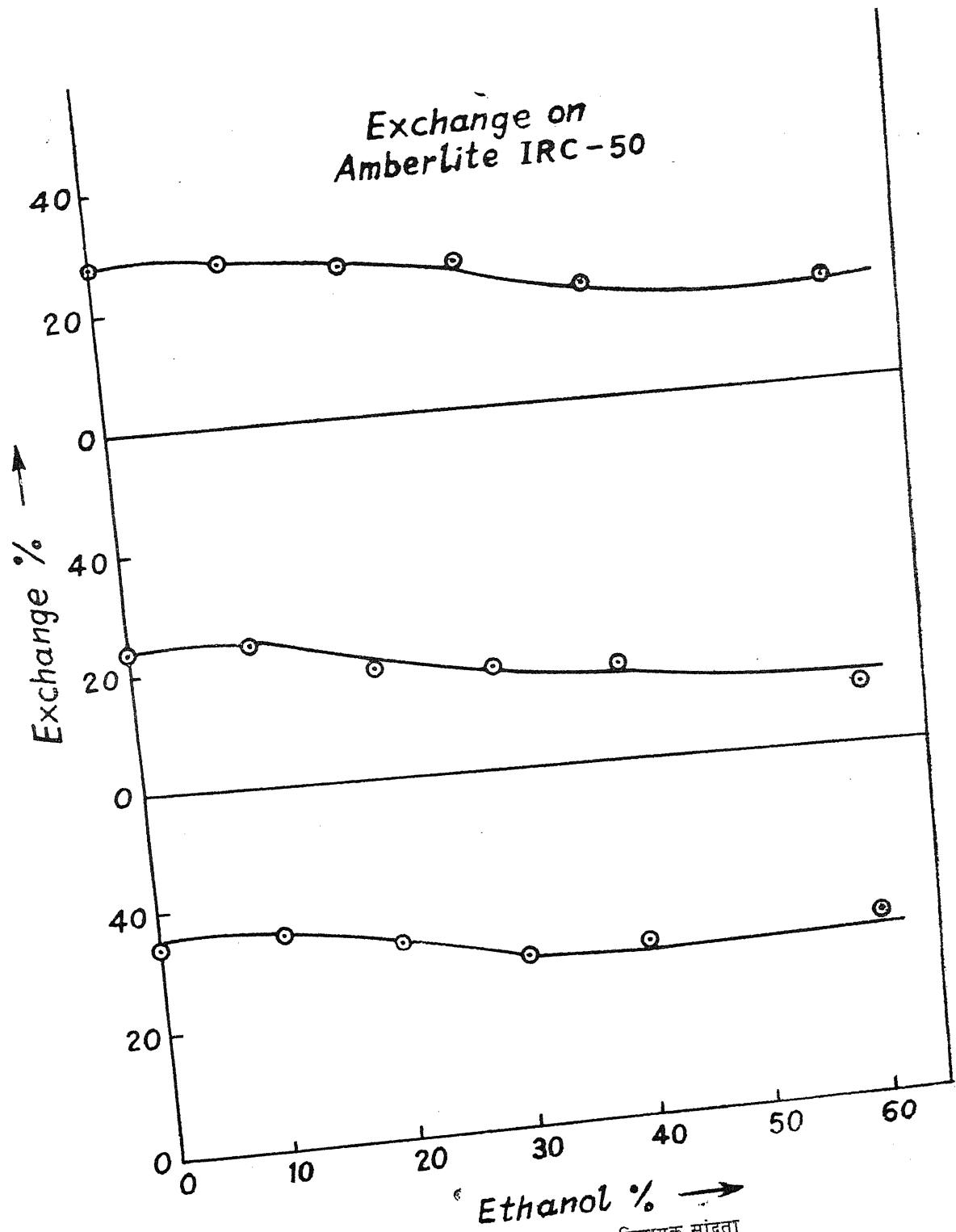
इस अध्ययन में रजत विनिमय के पश्चात् प्राप्त रेज़िन को जल से धो कर प्राप्त विलयन में अधि-शोषित रजत तथा 6% नाइट्रिक अम्ल द्वारा पुनरुत्पादित कर वास्तविक विनिमय का भी पता लगाया गया। इस क्रिया के पश्चात् प्राप्त विनिमायक को सिलिका मूषा में जला कर तोलने पर संकुलित रजत का भी भार ज्ञात हो गया। इस प्रकार कार्बोआक्सिलिक प्रकार के विनिमायकों के साथ रजत आयन की विभिन्न क्रियाओं का भी अध्ययन किया गया।

उपर्युक्त दोनों ही प्रकार के रेज़िनों की मात्रा का प्रभाव विनिमय पर भी देखा गया। इसके लिए 0.5, 1.0, 1.25, तथा 1.5 ग्राम रेज़िन अलग अलग फ्लास्कों में लेकर उन्हें 0.5 N रजत (50 मिलि०) के विलयन को 0, 20, तथा 50% कार्बनिक विलायक की उपस्थिति में मिश्रित कर विनिमय का अध्ययन किया गया।

इस अध्ययन के बाद K_a एवं X_{BR} (अर्थात् रेज़िन आयन में तुल्यमान प्रभाव) तथा Ka एवं कार्बनिक विलायक की सान्द्रता (प्रतिशत में) में आलेख खींचे गये जो कि चित्र 1 तथा 2 में प्रबल विनि-मायक पर किये गये अध्ययन के लिये दिए गये हैं। चित्र 3 में प्रबल विनिमायक की मात्रा का विनिमय पर प्रभाव दर्शाया गया है। चित्र 4 में निर्बल विनिमायक पर अध्ययन के आधार पर विनिमय प्रतिशत एवं विलायक सांद्रता में आलेख बनाये गये हैं।

विवेचना

यद्यपि यह कहा जाता है कि आयन विनिमय अन्य ध्रुवीय विलायकों में भी उसी प्रकार हो सकता है, जैसे कि जल में, तथापि ऐसे विरोधी कारक हैं, जो इस क्रिया को अन्य विलायकों में अधिक जटिल बना देते हैं। अजलीय एवं मिश्रित विलायकों में भी आयन विनिमय साम्य रेज़िन तथा विलयन में वियोजन की मात्रा आयन-विलायक संकरण, फूलने का दाब, संकुलीकरण एवं अन्य विशिष्ट पारस्परिक क्रियाओं पर

चित्र 3 : प्रबल विनिमायक की मात्रा का विनिमय पर प्रभाव

निर्भर रहता है। ये सभी घटनाएँ विलायक की प्रकृति पर पूर्णतया निर्भर हैं। उपलब्ध अध्ययनों में ऐसे आंकड़े बहुत कम प्राप्त हुये हैं जिनके आधार पर इस प्रकार के विनिमय साम्य पर सामान्य निष्कर्ष निकाला जा सके। अतः आवश्यकता है कि विभिन्न आयनों के विनिमय साम्य का अध्ययन विभिन्न प्रकार

चित्र 4 : विनिमय प्रतिशत तथा विलायक सांद्रता

के रेज़िनों पर अजलीय एवं मिश्रित जलीय विलयनों में किया जाये। इसी कारण विविध प्रकार के विलायकों में रजत जैसे संक्रमण तत्व का आयन विनिमय साम्य के अध्ययन करने का अपना विशेष महत्व है।

प्रस्तुत अध्ययन के आधार पर यह कहा जा सकता है कि संक्रमण तत्वों के आयन, सामान्य तत्वों के आयनों की तुलना में अपनी आयन विनिमय प्रकृति में अधिक विविधता दर्शाते हैं। रजत का आयन इसी कारण अपनी विनिमय प्रकृति में अन्य एकयोजी सामान्य तत्वों के आयनों से भिन्न है। इन अध्ययनों में रजत का नाइट्रेट लिया गया है जिसमें उपस्थित नाइट्रेट ऋणायन संकुलन प्रवृत्ति नहीं दर्शाता। अतः कार्बनिक विलायकों में इसका विलेय होना केवल विलायकों के ध्रुवीय गुण पर निर्भर लगता है। इस कारण इसकी विनिमय प्रकृति में दो ही बातें मुख्यत. प्रभावशील होती हैं: (1) दोनों ही प्रावस्थाओं में वियोजन की मात्रा, तथा (2) रेज़िन के फूलने का दाब। इसके साथ ही यदि रेज़िन की संरचना में कुछ समूह ऐसे हों जो विनिमित आयन के साथ कोई संकुल बनाते हों, तो भी आयन की विनिमय प्रकृति में अन्तर आ सकता है (जैसा कि कार्बोआक्सिलिक समूह रखने वाले विनिमायकों के साथ क्षारीय मृदा तत्वों के आयनों का संकुलन होता है)।

रजत के एम्बरलाइट IR-120 (H^+) पर विनिमय किये जाने पर, सभी प्रकार के विलायकों (जलीय एथेनॉल, मेथेनॉल, ऐसीटोन तथा डाइआक्सैन) में प्राप्त, आभासी साम्य स्थिरांकों K_a का रेज़िन में आयन के तुल्यमान प्रभाज X_{BR} के साथ परिवर्तन होता है। चित्र 1 में दिये गये वक्रों से यह स्पष्ट हो जाता है कि X_A का X_{BR} के बदलने पर अनियमित परिवर्तन होता है। ये वक्र जलीय एथेनॉल में $X_{BR}=0{\cdot}98$ पर उच्चिष्ठ दर्शाते हैं। अन्य विलायकों में भी वक्र $X_{BR}=0{\cdot}98$ पर ही उच्चिष्ठ दर्शाते हैं। परन्तु सभी विलायकों के प्रकरणों में ये वक्र पहले K_a के मान में कुछ न्यूनता दर्शाते हैं और तब बाद में उच्चिष्ठ की ओर अग्रसर होते हैं। यह प्रेक्षण जलीय विलयनों में अन्य आयनों पर किये गये पहले अध्ययनों [14-16] से मेल खाता है, तथा इसी प्रकार का निष्कर्ष भटनागर एवं सहयोगियों [17] ने एकयोजी क्षार तत्वों के जलीय ऐल्कोहल में किये गये आयन विनिमय अध्ययन में निकाला है। अतः प्रस्तुत अध्ययन इस बात की पुष्टि करता है कि Ka (विनिमय का आभासी साम्य स्थिरांक) कोई स्थिर मान नहीं है। इसके विपरीत वह X_{BR} (आयन के तुल्यमान प्रभाज) पर निर्भर करता है। (यह X_{BR} वाह्य विलयन की सान्द्रता एवं रेज़िन में हाइड्रोजन आयन की सान्द्रता पर निर्भर रहता है)।

चित्र 2 में वक्रों द्वारा यह दर्शाया गया है कि यदि $\log_{10} K_A$ को विलायक संघट अर्थात् कार्बनिक विलायक के जल में प्रतिशत, के विरुद्ध आलेखित किया जाये तो यह आलेख प्रबल अम्लीय रेज़िन (ऐम्बरलाइट (IR—120) के प्रकरण में रेखीय सम्बन्ध दर्शाते हैं। इस प्रकार के आलेख रजत के प्रकरण में 0·1 तथा 0·05 N सांद्रता पर कार्बनिक विलायकों की जल में बढ़ती हुई प्रतिशतता के साथ K_A का ह्रास दर्शाते हैं। यह प्रेक्षण अन्य धनायनों की प्रवृत्ति के विपरीत है। अन्य धनायन, जैसे कि क्षार तत्वों एवं थेलियम आदि के आयनों में प्रतिशत विलायक संघटन के साथ साथ K_a का मान (या दूसरे शब्दों में आयन विनिमय) भी बढ़ता है। रजत इस प्रकार इस विलायकों में अन्य धनायनों की तुलना में भिन्न है। परन्तु ऐसा क्यों है ? इस प्रश्न का उत्तर देने के लिये आयन विनिमायकों के प्रस्तुत विभिन्न माडलों का सहारा लेना पड़ेगा।

ग्रेगर ने बताया है कि किसी भी आयन विनिमायक को फूली हुयी जेल के प्रतिरूप में देखा जा सकता है। इनमें साम्यावस्था प्राप्त करने के लिये फूलने का दाव प्रत्यास्थ-प्रतिरोध को संतुलित कर लेता है। उन्होंने आपेक्षित बंधुता गुणांक अथवा साम्य-गुणांक को फूलने के दाब से सम्बद्ध करने के लिये एक व्यंजक दिया है जो कि इस प्रकार है :

$$RT\ l_n\ K_A{}^B = p\ (\overline{V}_A - \overline{V}_B)$$

जहाँ $K^B{}_A$ आपेक्षिक बंधुता गुणांक है, p साम्यावस्था पर फूलने का दाब है, तथा $\overline{V}_A$ और $\overline{V}_B$ रेज़िन में जलयोजित धनायनों का आंशिक मोलल (ग्राम आणव) आयतन है। इस प्रकार आयन विनिमय से प्राप्त K_a का मान रेज़िन के फूलने के दाब तथा जलयोजित धनायनों के आयतनों पर निर्भर रहता है।

गुल्काफ [19] तथा डंकन [20] ने इसकी एक वैकल्पिक वधि सुझाई जिसमें आयन जलयोजन के साथ साथ धनायन का रेज़िन के सूत्र के साथ आयनयुग्म का बनना प्रमुख माना गया है। माध्यमों के परिवर्तन के साथ उपर्युक्त मिले-जुले प्रभाव के कारण आयनों की सक्रियता में भी परिर्वतन आता है जो साम्य स्थिरांक को भी परिवर्तित कर देता है।

ये दोनों ही विधियाँ हमारे लिये उपयोगी हैं। जलीय विलयनों में ऐल्कोहल की उपस्थिति जलयोजित आयनों का आंशिक निर्जलीकरण कर देती है। जैसे-जैसे ऐल्कोहल का प्रतिशत विलयनों में बढ़ता है, वैसे वैसे ही निर्जलीकरण भी बढ़ता है तथा आयन का प्रभावी आकार कम होता जाता है। इसी प्रकार ऐसे विलायको में रेज़िन का फूलना उसकी मैट्रिक्स को फैला देता है। इन दो प्रक्रमों के कारण साधारणतया जलयोजित रहने वाले आयनों (क्षार-तत्व आदि) का विनिमय बढ़ता है, परन्तु रजत में यह घटता है। इसका एक मात्र कारण यही हो सकता है कि यह आयन इतना जलयोजित नहीं रहता जितना कि अन्य क्षार तत्वों के आयन रहते हैं। अतः जब इसका प्रभावी आकार अधिक परिवर्तित नहीं होता, तो सम्पूर्ण प्रभाव भी विनिमय को बढाने के बजाय घटाता है। इसके अतिरिक्त, रेज़िन के साथ इस आयन द्वारा आयन युग्म का भी निर्माण सम्भव है जो विलयन में आयनों की संख्या को कम करता है तथा इस प्रकार आशा से कम विनिमय दर्शाता है। आयन-युग्म निर्माण ऐल्कोहल की सांद्रता के साथ बढ़ता जाता है, अतः विनिमय उपर्युक्त कारण से घटता है। इस प्रकार रजत विनिमय प्रकृति में अन्य एकयोजी आयनों से भिन्न है।

इसी प्रकार का स्पष्टीकरण अन्य कार्बनिक विलायकों की उपस्थिति के समय हुये विनिमय के लिये भी दिया जा सकता है। वे भी आयन-युग्म निर्माण को बढ़ावा देते हैं। इसी कारण अन्य कार्बनिक विलयनों में भी रजत का विनिमय कम होता है।

यह प्रवृत्ति 0·1 N विलयन में अधिक तथा 0·025 N विलयनों में कम दृष्टिगोचर होती है।

सारणी 1 में विविध मिश्रित जलीय विलयनों में रजत का विनिमय साम्य गुणांक (K_a) 0·1 N आयन सांद्रता पर दिया गया है।

सारणी 1

रजत का विभिन्न विलायकों में विनिमय साम्य गुणांक का तुलनात्मक रूप

मिश्रित	विलायक	X_{BR}	K_a
50%	मेथेनॉल	0·9919	46·00
50 ,,	एथेनॉल	0 9548	23·11
50 ,,	ऐसीटोन	0·9813	61·12
50 ,,	डाइग्राक्सैन	0·9105	20·07
20 ,,	मेथेनॉल	0·9919	46·00
20 ,,	एथेनॉल	0·9725	40·40
20 ,,	ऐसीटोन	0·9639	30·33
20 ,,	डाइआक्सैन	0·9636	30·33

ये परिणाम स्पष्टतया दर्शाते हैं कि विलायक के पारवैद्युत स्थिरांक पर K_a का मान बदलता है। अधिक ध्रुवीय विलयनों (20% मेथेनॉल) में यह अधिक होता है तथा कम ध्रुवीय विलयनों में कम। इसी कारण मेथेनॉल की उपस्थिति में विनिमय अधिक तथा डाइआक्सैन में कम होता है। स्पष्ट है कि विलयनों में वियोजन की मात्रा का महत्व रहता है जो मिश्रित विलायकों के पारवैद्युत स्थिरांक पर निर्भर रहता है।

इस अध्ययन में रेज़िन की मात्रा का विनिमय पर प्रभाव भी देखा गया है। रेज़िन की मात्रा बढाने पर प्रत्येक विलायक में विनिमय प्रतिशत घटता है (देखिये चित्र 3)। यह प्रेक्षण पहले प्रकाशित बाफना तथा भटनागर एवं सहयोगियों [17] के प्रेक्षणों के समान है।

निर्बल विनिमायक एम्बरलाइट IRC—50 में रजत का विनिमय केवल ऐथेनॉल मिश्रित जलीय विलयनों में ही किया गया है। यहां भी विनिमय प्रतिश विलायकों में ऐल्कोहल की मात्रा पर निर्भर करता है, तथा वक्रों की प्रवृत्ति ह्रासोन्मुखी है। वक्रों का रूप यहाँ रेखीय न होकर S के समान है (चित्र 4)। इस प्रकार के विनिमायकों में रेज़िन के साथ रजत का संकुलन होता है अतः प्रस्तुत अध्ययन में यह भी ज्ञात किया गया कि इस विनिमय में वास्तविक प्रेक्षित विनिमय का कितना प्रतिशत है।

सारणी 2 से यह ज्ञात होगा कि इस प्रकार के विनिमायकों में वास्तविक विनिमय के साथ साथ आयन का अवशोषण तथा संकुलन भी होता है। अतः वास्तविक विनिमय इन दो प्रकार के प्रक्रमों द्वारा कम हुई आयन सान्द्रता को घटा कर प्राप्त किया जा सकता है।

सारणी 2

रजत का एम्बरलाइट IRC-50 पर सत्य विनिमय

आयन सान्द्रता	एथेनाल प्रतिशत	कुल विनिमय	आयन अवशोषण	आयन संकुलित	वास्तविक विनिमय
0·05	0·0	0·127	0·005	0·014	0·108
0·05	30·0	0·140	0·005	0·013	0·122
0·05	60·0	0·154	0·006	0·14	0·137

इस सारणी से ज्ञात होता है कि अवशोषण तथा संकुलन विभिन्न प्रकरणों में लगभग समान ही रहता है, तथा विलायक सांद्रता से परिवर्तित नहीं होता। अतः प्रेक्षित कुल विनिमय एवं वास्तविक विनिमय के मानों में अन्तर होते हुये भी विनिमय की सामान्य प्रवृत्ति में कोई परिवर्तन नहीं आता।

इस प्रकार हम देखते हैं कि रजत की विनिमय प्रवृत्ति विलायक तथा रेज़िन, दोनों के ही गुणधर्मों पर आधारित है। इस आयन का अपना गुणधर्म भी इसे अन्य एकयोजी आयनों से आयन विनिमय की दृष्टि से पृथक कर देता है।

निर्देश

1. कूनिन। **आयन एक्सचेंज रेजिन्सः प्रकाशक-विले एन्ड सन्स न्यूयार्क,** 1958
2. नेकाड। **आयन एक्सचेंजः प्रकाशक-एकेडेमिक प्रेस, न्यूयार्क,** 1949
3. क्रेसमान एवं किचनर। **जर्न० केमि० सोसा०,** 1945, पृ० 11-90
4. क्रेसमान एवं किचनर। **जर्न० केमि० सोसा०,** 1949, पृ० 1211
5. वीग्नर। **जर्न० सोसा० केमि० इन्ड०,** 1931, **50**, 65, 105
6. वीग्नर एवं जेनी। **कोलाइड जर्न०,** 1927, **43**, 268
7. वोडामर एवं कूनिन। **इन्ड० इन्जी० केमि०,** 1953, **45**, 2577
8. ग्रेवल एवं स्ट्राबेल। **जर्न० फिजि० केमि०,** 1956, **60**, 513
9. बाफना। **जर्न० साइं० इन्ड० रिस०** 1953, 12-ब, 613
10. डेव्रीज एवं ओवेन। **जर्न० केमि० सोसा०,** 1956, पृ० 1676
11. बोनर एवं मूसफील्ड। **जर्न० फिजि० केमि०,** 1954, **58**, 555
12. ग्रेगर एवं सहयोगी। **जर्न० फिजि० केमि०,** 1955, **59**, 10

13. मेटीरोवा एवं सहयोगी। जुर० आब्स० खिम०, 1954, **24**, 953

14. भटनागर। जर्न इंडियन केमि० सोसा०, 1962, **39**, 69

15. डंकन एवं लिस्टर। जर्न० केमि० सोसा०, 1949, पृ० 3285

16. लावेन एवं सहयोगी। जर्न० अमे० केमि० सोसा०, 1951, **73**, 2666

17. भटनागर एवं सहयोगी। जर्न० इन्डियन केमि० सोसा०, 1963, **40**, 124; 1951, **73**, 642

18. ग्रेगर। जर्न० अमे० केमि० सोसा०, 1948, **70**, 1293; 1951, **73**, 642

19. ग्लुकॉफ। जर्न० केमि० सोसा०, 1951, पृ० 493

20. डंकन। प्रोसी० रॉयल सोसा०, 1952, ए-**214**, 344

Vijnana Parishad Anusandhan Patrika
Vol. 15, No. 3, July, 1972, Pages 133-140

द्विगुण फूरियर श्रेणी की परम यूलर संकलनीयता पर

रामनरेश पाण्डेय
गणित विभाग, विज्ञान महाविद्यालय, ग्वालियर (म० प्र०)

[प्राप्त मार्च 1, 1970]

सारांश

$|E, q|$ संकलनीयता के प्रक्रम को द्विगुण फूरियर श्रेणी के लिए विस्तृत करके मोहन्ती तथा महापात्र [1] के अनुरूप प्रमेय को सत्यापित किया गया है।

Abstract

On the absolute Euler's summability of double Fourier series. *By* R. N. Pandey, Department of Mathematics, Science College, Gwalior, (M. P).

The process of $|E, q|$ summability has been extended to the case of double Fourier series in order to establish a thorem analogous to one given by Mohanty and Mohapatra.

1. हाल ही में मोहन्ती तथा महापात्र [1] ने सामान्य फूरियर श्रेणी की $|E, q|$ संकलनीयता सत्यापित की है। उनकी परिभाषा है :

यदि
$$\sum_0^\infty (q+1)^{-n} b_n = s$$

जहां

$$b_n = \sum_0^n \binom{n}{k} q^{n-k} a_k \quad (q \geqslant 0)$$

हम कहेंगे कि श्रेणी $\sum_0^\infty a_n (E, q)$ से s तक संकलनीय है। यदि $\sum_0^\infty (q+1)^{-n} b_n$ परम अभिसारी हो तो यह श्रेणी संकलनीय $|E, q|$ कहलाती है (देखें [2] भी)।

यह कल्पना करते हुये कि $f(x)$ आवर्त 2π के साथ समाकलनीय एवं आवर्ती है और

$$\phi(t) = \tfrac{1}{2} \{f(x+t) + f(x-t)\} = g(t)/(\log t^{-1})$$

उन्होंने निम्नांकित प्रमेय सिद्ध किया है :

प्रमेय 1 : यदि $g(t)$ $(0, \delta)$ में सीमित विचरण वाला हो जहाँ $0<\delta<|$, तो $f(x)$ की फूरियर श्रेणी $t=x$ पर संकलनीय $|E, q|$ $(0<q<1)$ है।

प्रस्तुत शोध प्रपत्र में हम $|E, q|$ संकलनीयता के **प्रक्रम** को द्विगुण फूरियर श्रेणी तक विस्तृत करके प्रमेय 1 के ही अनुरूप प्रमेय सत्यापित करना चाहते हैं।

परिभाषा : यदि

$$\sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} (p+1)^{-m} (q+1)^{-n} b_{mn} = s$$

तथा

$$b_{mn} = \sum_{0}^{m} \sum_{0}^{n} \binom{m}{\mu} \binom{n}{\nu} p^{m-\mu} q^{n-\nu} a_{\mu\nu} \ (p, q \geqslant 0)$$

तो हम कह सकते हैं कि श्रेणी $\sum_0^\infty \sum_0^\infty a_{mn}$ यूलर के क्रम के माध्यों (p, q) द्वारा संकलनीय है या 2π $|E, q, p|$ s के प्रति संकलनीय है। आगे, यदि

$$\sum_{0}^{\infty} \sum_{0}^{\infty} (p+1)^{-m} (q+1)^{-n} b_{mn}$$

परम अभिसारी हो तो यह कहा जा सकता है कि श्रेणी $\sum_0^\infty \sum_0^\infty a_{mn}$ यूलर के क्रम के माध्यों $|p, q|$ द्वारा संकलनीय है या s के प्रति संकलनीय $|E, p, q|$ है।

यदि $p=q$, तो यह परिभाषा वोलन[3] की परिभाषा के ही समान हो जाती है आवश्यक है कि दोनों परिभाषाएँ तुल्य हों।

2. माना कि $f(s, t) \epsilon L\ (-\pi, \pi; -\pi, \pi)$ प्रत्येक चर में द्विगुण फूरियर श्रेणी के साथ

$$\sum_{\mu=0}^{\infty} \sum_{\nu=0}^{\infty} \lambda_{\mu\nu} \left[a_{\mu\nu} \cos \mu s \cos \nu t + b_{\mu\nu} \sin \mu s \sin \nu t + c_{\mu\nu} \cos \mu s \sin \nu t + d_{\mu\nu} \sin \mu s \sin \nu t\right] \tag{2·1}$$

2π आवर्ती है

जहाँ

$$\lambda_{0,0} = \tfrac{1}{4}, \quad \lambda_{\mu\nu} = 1 \text{ यदि } \mu>0, \nu>0$$

$$\lambda_{\mu,0} = \tfrac{1}{2} \text{ यदि } \mu>0, \lambda_{0\nu} = \tfrac{1}{2} \text{ यदि } \nu>0$$

द्विगुण फूरियर गुणांक निम्नांकित सूत्र द्वारा दिए जाते हैं

$$a_{\mu\nu} = \frac{4}{\pi^2} \int_0^\pi \int_0^\pi f(s, t) \sin \mu s \sin \nu t \, ds \, dt \text{ इत्यादि।}$$

हम लिखते हैं कि

$$\phi(s, t) = \frac{1}{4}\,[f(x+s, y+t) + f(x-s, y+t) + f(x+s, y-t) + f(x-s, y-t) - 4s]$$

तथा

$$g(s,t) = \phi(s, t) \log s^{-1} \log t^{-1}$$

हम निम्नांकित प्रमेय सिद्ध करेंगे :

प्रमेय A : यदि $g(s,t)$ $(0,\Upsilon; 0,\delta)$ में सीमित विचरण का हो जहाँ $0<\Upsilon)$, $\delta<1$ तो (2·1) श्रेणी संकलनीय $|E, p, q|$ $(0<p, q<1)$ यदि $s=x$, $t=y$.

संकेत :

$$R(n, q, v) = (1+q^2+2q \cos nv)^{n/2} \cos n \left(\tan^{-1} \frac{\sin v}{q+\cos v}\right)$$

$$P(n, q, t) = \int_0^t \left(\log \frac{1}{v}\right)^{-1} R(n, q, v)\, dv$$

$$K(n, q, t) = \int_t^\delta \left(\log \frac{1}{v}\right)^{-1} R(n, q, v)\, dv$$

निम्नांकित मूल्यांकन ज्ञात हैं [1]

$$P(n, q, t) = O\{(q+1)^{-n+1} (\log 1/t)^{-1} n^{-1}\} \tag{2·2}$$

$$K(n, q, t) = O\{n^{-1} (1+q^2+2q \cos t)^{2n+1}\} \tag{2·3}$$

3. प्रमेय की उपपत्ति में हमें निम्नांकित प्रमेयिकाओं की आवश्यकता पड़ेगी।

प्रमेयिका 1

यदि $$d(n, \delta) = \int_0^\delta \left(\log \frac{1}{u}\right)^{-1} \cos mu\, du$$

तो $\sum\limits_0^\infty d(n, \delta)$ संकलनीय $|E, q|$ है

अर्थात् $$\sum_0^\infty (q+1)^{-n} \,|P(n, q, t)| < \infty.$$

यह प्रमेयिका ज्ञात है[1]।

प्रमेयिका 2 $\sum_{0}^{\infty} (q+1)^{-n} \mid P(n, q, t) \mid < \infty.$

उपपत्ति : माना कि $\eta = [t^{-2}]$

अब $\sum^{\infty} (q+1)^{-n} \mid P(n, q, t) \mid = \sum_{0}^{n-1} (q+1)^{-n} \mid P(n, q, t) \mid + \sum_{n}^{\infty} (q+1)^{-n} \mid P(n, q, t) \mid$

लिखते हुये [2·2] के उपयोग से हमें

$$\sum_{0}^{n-1} (q+1)^{-n} \mid P(n, q, t) \mid = O \{ \sum_{0}^{n-1} (q+1)^{-n} \times (q+1)^{-n} n^{-1} (\log 1/t)^{-1} \} + O(1)$$

$$= O \{ (\log 1/t)^{-1} \sum_{1}^{\eta-1} 1/n \} = O(1) \tag{3·1}$$

प्राप्त होता है। पुनः

$$\sum_{\eta}^{\infty} (q+1)^{-n} \mid K(n, q, t) \mid < A \sum_{\eta}^{\infty} (q+1)^{-n} n^{-1} (1+q^2+2q \cos t)^{n/2+1}$$

$$< A \eta^{-1} \sum_{\eta}^{\infty} (q+1)^{-n} (q+1)^{n+1} \left[1 - \frac{4q}{(1+q)^2} \sin^2 t/2 \right]^{n/2+1}$$

$$< A n^{-1} (q+1) \sum_{0}^{\infty} \left(1 - \sin^2 \frac{\sigma}{2} \right)^{n 2+1}$$

जहाँ $\frac{2\sqrt{q}}{1+q} \sin t/2 = \sin \frac{\sigma}{2}$

$$= At^2 (q+1) \cos^2 \sigma/2 = O(1) \tag{3·2}$$

(3·1) तथा (3·2) दोनों से प्रमेयिका 2 सत्यापित होती है।

4. **प्रमेय A की उपपत्ति:** सामान्य सरलीकरण के पश्चात् हम लिख सकते हैं कि

$$Am_n = \frac{4}{\pi^2} \int_0^{\pi} \int_0^{\pi} \phi(s,t) \cos ms \cos nt \, ds \, dt$$

$$= \frac{4}{\pi^2} \left(\int_0^{\tau} \int_0^{\delta} + \int_{\tau}^{\pi} \int_0^{\delta} + \int_0^{\tau} \int_{\tau}^{\pi} + \int_{\tau}^{\pi} \int_{\delta}^{\pi} \right)$$

$$= \frac{4}{\pi^2} [I_1(m, n) + I_2(m, n) + I_3(m, n) + I_4(m, n)]$$

$$\equiv \frac{4}{\pi^2} [I_1+I_2+I_3+I_4], \quad \text{यदि (मानलें)} \tag{4·1}$$

अब $\sum\limits_0^\infty \sum\limits_0^\infty I_4$ संकलनीय $|E, p, q|$ होगा यदि

$$\sum_0^\infty \sum_0^\infty (p+1)^{-m}(q+1)^{-n} \left| \int_\tau^\pi \int_\delta^\pi \phi(s,t)\ R(m,p,s)\ R(n,q,t)\ ds\ dt \right| < \infty \tag{4·2}$$

चूँकि

$$\begin{aligned} &(1+q)^{-n} \,|\, R\ (n, q, t)\ | \\ &\leqslant (1+q^2+2q \cos t)^{n/2}\ (1+q)^{-n} \\ &\leqslant (1+q)^{-n}\ (1+q)^n \left(1-\frac{4q \sin^2 t/2}{(1+q)^2}\right) \\ &\leqslant \cos^n \sigma/2 \end{aligned}$$

और इसी प्रकार

$$(1+p)^{-m}\ |R\ (m, p, s)\ | \leqslant \cos^m \rho/2, \ \frac{2\sqrt{p}}{1+p} \sin s/2 = \sin \rho/2$$

(4·2) में बाईं ओर

$$\begin{aligned} &\leqslant \int_\tau^\pi \int_\delta^\pi \phi(s,t) \sum_0^\infty \sum_0^\infty \cos^m \rho/2 \cos^n \sigma/2\ ds\ dt \\ &\leqslant A \int_\tau^\pi \int_\delta^\pi |\ \phi(s,t)\ s^{-2}\ t^{-2}\ ds\ dt \\ &< \infty \end{aligned}$$

इसके बाद $I_1\ (m,n)$ पर विचार करें।

$$\begin{aligned} I_1 &= \int_0^\tau \int_0^\delta \phi(s,t) \cos ms \cos nt\ ds\ dt \\ &= \int_0^\tau \int_0^\delta g(s,t)\ (\log 1/s)^{-1}\ (\log 1/t)^{-1} \times \cos ms \cos nt\ ds\ dt \end{aligned}$$

माना कि

$$\begin{aligned} D(s,t;m,n) &= \int_0^s \int_0^t (\log 1/s)^{-1}\ (\log 1/t)^{-1} \times \cos ms \cos nt\ ds\ dt \\ &= d(m,s) \times d\ (n,t) \end{aligned}$$

तथा खण्डशः समाकलन करने पर[3]

$$I_1 = g(\tau_1 \delta)\ D(\tau, \delta; m, n) - \int_0^\tau g_s\ (s, \delta)\ D(s, \delta; m, n)$$

$$-\int_0^\delta g_t\,(\tau,t)\;D(\tau,t;\,m,n)\;dt\;+\int_0^\delta\int_0^\tau D(s,t;\,m,n)\;g_{st}\,(s,t)\;ds\;dt$$

$$=I_{1,1}+I_{1,2}+I_{1,3}+I_{1,4},\ \text{(मानलें कि)} \tag{4·3}$$

यहाँ $g_s\,(s,\,t)$ से s के प्रति $g\,(s,\,t)$ के आंशिक व्युत्पन्न का बोध होता है ।

$I_{1,4}\,(m,n$ संकलनीय $|\,E,\,p,\,q\,|$ होगा यदि

$$\sum_0^\infty \sum_0^\infty (p+1)^{-m}\,(1+q)^{-n}\,|I'_{1,4}\,(m,n)\,|<\infty \tag{4·4}$$

जहाँ

$$I'_{1,4}=\int_0^\tau\int_0^\delta g_{st}\,(s,\,t)\sum_0^m\sum_0^n\binom{m}{k}\binom{n}{l}\;p^{m-k}\,q^{n-l}\;\times D(s,t;\,m,n)\;ds\;dt$$

$$=\int_0^\tau\int_0^\delta g_{st}\,(s,t)\;P(m,s,p)\;P(n,q,t)\;ds\;dt$$

इस प्रकार (4·4) समतुल्य है

$$\int_0^\tau\int_0^\delta\;|\,g_{st}\,(s,\,t)\,|\sum_0^\infty (p+1)^{-m}\;|\,P(m,\,s,\,p)\,|\sum_0^\infty (q+1)^{-n}$$

$$\times\;|\,(Pn_1q,t)\,|\;ds\;dt<\infty \tag{4·5}$$

चूंकि $\int_0^\tau\int_0^\delta |\,g_{st}\,(s,\,t)\,|\;ds\;dt$ सान्त है अतः (4·5) सत्य होगा यदि

$$\sum_0^\infty (p+1)^{-m}\;|\,P(m,\,p,\,s\,|\quad\text{तथा}\quad\sum_0^\infty (q+1)^{-n}\;|\,P(n,q,t)\,|$$

सान्त हों। प्रमेयिका 2 के अनुसार अन्तिम दो व्यंजक सान्त हैं ।

चूंकि $\quad D(\tau,\,\delta;\,m,\,n)=d\,(m,\,\tau)\;d\;n,\,\delta)$ तथा $\sum_0^\infty d(m,\,\tau)$

और प्रमेयिका 1 के अनुसार $\sum_0^\infty d(n_1\delta)$ संकलनीय $|\,E,\,p\,|$ तथा $|\,E,\,q\,|$ हैं ।

अतः निष्कर्ष निकलता है कि $I_1,\,|\,(m,\,n)$ संकलनीय $|\,E,\,p,\,q\,|$ है ।

$$\sum_0^\infty\sum_0^\infty I_{1,3}\;(m,\,n)\;\text{तथा}\;\sum_0^\infty\sum_0^\infty I_{1,3}\;(m,\,n) \tag{4·7}$$

की संकलनीयता सरलतापूर्वक वैसे ही सत्यापित होती है जैसा कि $\sum_0^\infty\sum_0^\infty I_{1,4}\;(m,\,n)$ के साथ हुई ।

अन्त में हम I_2 पर विचार करेंगे और I_3 का भी हल ठीक ऐसा ही होगा।

$$I_2=\int_{\tau}^{\pi}\int_{0}^{\delta} g(s,t)\ (\log 1/s)^{-1}\ (\log 1/t)^{-1} \cos ms \cos nt\ ds\ dt$$

$$=\int_{\tau}^{\pi} (\log 1/s)^{-1} \cos ms\ ds \int_{0}^{\infty} g(s,t)\ (\log 1/t)^{-1} \cos nt\ dt$$

$$=\int_{\tau}^{\pi} (\log 1/s)^{-1} \cos ms\ ds\ [g_t\ (s, \delta)\ d\ (n, \delta) - \int_{0}^{\delta} g_t\ (s, t)\ d(n, t)\ dt]$$

जहाँ तक बड़े कोष्ठक के प्रथम पद का प्रश्न है हम देखते हैं कि $\sum\limits_{0}^{\infty} d(n, \delta)$ प्रमेयिका 1 के अनुसार संकलनीय है। कोष्ठक के दूसरे पद में यह देखा जाता है कि $\int_{0}^{\delta} g_t\ (s,t)\ dt$ सान्त है तथा $\sum\limits_{0}^{\infty} d(n, t)$ संकलनीय $| E, q |$ है। इस तरह I_2 की संकलनीयता $| E, p, q |$ दिखाने के लिये यह दिखाना शेष रह जाता है कि

$$\int_{\tau}^{\pi} (\log 1/s)^{-1} \text{ces}\ ms\ ds \text{ संकलनीय } | E, p | \text{ है जिसके लिये}$$

$$\int_{\tau}^{\pi} (\log 1/s)^{-1}\ (p+1)^{-m}\ |\ R\ (p, m, s)\ |\ ds<\infty$$

सत्य होना चाहिये।

चूंकि

$$\sum_{0}^{\infty} (p+1)^{-m}\ |\ R(p, m, s)\ | < \sum_{0}^{\infty} \cos^m \rho/2 = O(1/s^2)$$

यदि

$$1-\frac{\sqrt{(2p)}}{1+p} \sin t/2 = \sin \rho/2$$

हम देखते हैं कि (4·8)

$$\int_{\tau}^{\pi} (\log 1/s)^{-1}\ s^{-2}\ ds<\infty$$

में बदल जाता है जो सत्य है। इस प्रकार प्रमेय की उपपत्ति पूरी हुई।

कृतज्ञता-ज्ञापन

लेखक विक्रम विश्वविद्यालय के गणित के प्रोफेसर डा० बी० डी० सिंह का आभारी है जिन्होंने इस प्रपत्र की तैयारी में उदार पथ प्रदर्शन किया।

निर्देश

1. मोहन्ती, आर० तथा महापात्र, एस० । **जर्न० इंडियन मैथ० सोसा०** 1968 **32,** 131-39.

2. हार्डी, जी० एच० । Divergent Series. **आक्सफोर्ड**, 1949, **पृष्ठ** 23 तथा 180.

3. वोलन, जी० एन० । **प्रोसी० अमे० मैथ० सोसा०**, 1953, **4,** 583-87.

4. गर्गन, जे० जे० । **ट्रांजै० अमे० मैथ० सोसा०**, 1933, **35**, 29-63.

Vijnana Parishad Anusandhan Patrika
Vol 15, No 3, July, 1972, Pages 141-144

लाम्बिक श्रेणियों की परम आयलर संकलनीयता पर

अ० रा० सप्रे

कुरेशी कम्पाउंड, झाबुआ

[प्राप्त—मार्च 24, 1972]

सारांश

इस शोध पत्र में लाम्बिक श्रेणियों की परम आयलर संकलनीयता पर एक प्रमेय सिद्ध किया गया है।

Abstract

On absolute Euler summability of orthogonal series. *By* A. R. Sapre, Kureshi Compound, Jhabua. (M. P.)

In this paper one absolute theorem on Euler summability of orthogonal series has been proved.

1. माना $\{\phi_n(x)\}$ $(n=, 1, 2,...)$, $[a, b]$ में एक प्रसामान्य लाम्बिक फलन निकाय है, अर्थात्

$$\int_a^b \phi_m(x)\,\phi_n(x)\,dx = \begin{cases} \quad \text{जब } m \neq n \\ 1 \text{ जब } m = n \end{cases}$$

इस प्रसामान्य फलन निकाय तथा वास्तविक संख्याओं के एक अनुक्रम $\{a_n\}$ की सहायता से यदि एक श्रेणी

$$\sum_{n=0}^{\infty} a_n\,\phi_n(x) \tag{1}$$

बनाई जाय तो इस श्रेणी को लाम्बिक श्रेणी कहते हैं। हमें ज्ञात है कि श्रेणी (1) जब प्रतिबन्ध

$$\sum_{n=0}^{\infty} a^2_n < \infty \tag{2}$$

संतुष्ट करती है तब वह किसी फलन $f(x) \in L$ का प्रसार होती है। श्रेणी (1) का n-वां संकल तथा n-वां आयलर माध्य अथवा $(E, 1)$ माध्य क्रमशः $S_n(x)$ तथा $\tau_n(x)$ से प्रदर्शित किया जाता है,

अर्थात्

$$S_n(x) = \sum_{k=0}^{n} a_k \phi_k(x) \quad \text{तथा} \quad \tau_n(x) = \frac{1}{2^n} \sum_{k=0}^{n} \binom{n}{k} S_k(x)$$

हम कहते हैं कि श्रेणी (1) आयलर विधि से परम संकलनीय है यदि श्रेणी (1) के $(E, 1,$ माध्यों का अनुक्रम परिबद्ध विचरण का हो अर्थात्

$$\sum_{n=1}^{\infty} |\tau_n(x) - \tau_{n-1}(x)| < \infty$$

लाम्बिक श्रेणियों की आयलर संकलनीयता का गहन अध्ययन मेडर[4], भिभा [5], तथा पटेल [3] ने किया है। लाम्बिक श्रेणियों की परम संकलनीयता पर पटेल [3] ने निम्न प्रमेय सिद्ध की है :—

प्रमेय अ : यदि $\sum_{m=1}^{\infty} A_m < \infty,$

$$\text{जहां } Am = \left\{ \sum_{k=2m+1}^{2m+1} ak^2 \right\}^{1/2}$$

$$\text{तो } \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{(n)}} \mid \tau_n(x) - \tau_{n-1}(x) \mid < \infty$$

इस प्रपत्र में हम यह सिद्ध करना चाहेंगे कि न्यूनतम परिकल्पना (2) मान कर भी **प्रमेय अ** के परिणाम को सुधारा जा सकता है। हम निम्न प्रमेय सिद्ध करेंगे :—

प्रमेय :—यदि

$$\sum_{n=0}^{\infty} a^2_n < \infty \tag{2}$$

तो $\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^p} \mid \tau_n(x) - \tau_{n-1}(x) \mid < \infty, \quad p > \frac{1}{4}$

2. **उपपत्ति** : हम लिख सकते हैं कि

$$\tau_n(x) - \tau_{n-1}(x)$$

$$= \frac{1}{2^n} \sum_{k=0}^{n} \binom{n}{k} S_k(x) - \frac{1}{2^{n-1}} \sum_{k=0}^{n-1} \binom{n-1}{k} S_k(x)$$

$$= \frac{1}{2^n} \left\{ S_n(x) + \sum_{k=0}^{n-1} \left[\binom{n}{k} - 2 \binom{n-1}{k} \right] S_k(x) \right\}$$

$$=\frac{1}{2^n}\left\{S_n(x)+\sum_{k=o}^{n-1}\left[\binom{n-1}{k-1}-\binom{n-1}{k}\right]S_k(x)\right\}$$

$$=\frac{1}{2^n}\sum_{k=0}^{n}S_k(x)\ C_{nk},$$

जहां $C_{nk}=\binom{n-1}{k-1}-\binom{n-1}{k}=\frac{1}{2^n}\sum_{k=o}^{n}a_k\,\phi_k(x)\sum_{i=k}^{n}C_{ni}$

परन्तु $\sum_{i=k}^{n}C_{ni}=\binom{n-1}{k-1}=\frac{k}{n}\binom{n}{k}$

अतः लाम्बिकता का उपयोग करके

$$\int_a^b\left[\tau_n(x)-\tau_{n-1}(x)\right]^2dx$$

$$=\frac{1}{(n2^n)^2}\sum_{k=1}^{n}\binom{n}{k}^2K^2a_k^2<\frac{\binom{n}{m}}{(2n)^2}\sum_{k=2}^{n}\binom{n}{k}a_k^2,$$

जहां $m=\left[\frac{n}{2}\right]$.

$$=\frac{\sqrt{n}\binom{n}{m}}{2^n}\cdot\frac{1}{\sqrt{(n)}2^n}\sum_{k=1}^{n}\binom{n}{k}a_k^2$$

अब

$$\frac{\sqrt{n}\binom{n}{m}}{2}<20\rho,$$ (देखिये मेडर [4], पृ० 137)

अतः हम लिख सकते हैं कि

$$\int_a^b\left[\tau_n(x)-\tau_{n-1}(x)\right]^2dx<\frac{20\rho}{\sqrt{(n)}2^n}\sum_{k=1}^{n}\binom{n}{k}a_k^2$$

श्वार्ज असमिका का उपयोग करने पर

$$\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n^p}\int_a^b|\tau_k(x)-\tau_{n-1}(x)|dx$$

$$=O(1)\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{np}\left\{\int_a^b\left[T_n(x)-T_{n-1}'x)\right]^2dx\right\}^{1/2}$$

$$=O(1)\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n^{p+1/4}}\left(\frac{1}{2^n}\sum_{k=1}^{n}\binom{n}{k}a_k^2\right)^{1/2}$$

हम इस पद का अभिसरण सिद्ध करेंगे। कॉशी की असमिका का उपयोग करने पर

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^{p+1/4}}\left[\frac{1}{2^n}\sum_{k=1}^{n}\binom{n}{k}a_k^2\right]^{1/2} < \left\{\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^{2p+1/2}} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{2^n} \sum_{k=1}^{n} \binom{n}{k} a^2{}_k\right\}^{1/2}$$

हमें व्यापक श्रेणियों के सिद्धान्त से ज्ञात है कि यदि कोई श्रेणी ΣU_n अभिसारी हो तो श्रेणी

$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{2^n} \sum_{k=0}^{n} \binom{n}{k} U_k$ भी अभिसारी होगी (देखिये क्नाप [2] पृ० 7) अर्थात्

प्रतिबन्ध (2) से श्रेणी $\sum_{n=1}^{\infty} \cdot \frac{1}{2^n} \sum_{k=0}^{n} \binom{n}{k} a_k^2$ का अभिसरण सिद्ध होता है। अब इसी प्रकार

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^{2p+1/2}} < \infty,\ p > \tfrac{1}{4} \text{ है ।}$$

अर्थात्

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^p} \int_a^b \mid \tau_n(x)\tau_{n-1}(x) \mid dx < \infty, p > \tfrac{1}{4}$$

जिससे लिवी के प्रमेयानुसार (देखें अलेक्सीट [1] पृ० 11)

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^p} \mid \tau_n(x) - \tau_{n-1}(x) \mid < \infty, p > \tfrac{1}{4}$$

कृतज्ञता-ज्ञापन

लेखक डा० सी० एम० पटेल का मार्गदर्शन हेतु अत्यन्त आभारी है।

निर्देश

1. अलेक्सीट, जी०। Convergence Problems of Orthogonal series. पर्गमान प्रेस, 1961
2. क्नाप, के०। Aufgabensammlung Zur Funktionentheorie II Teil Berlin, 1942
3. पटेल, सी० एम०। **इण्डियन जर्न० मैथ०**, 1966, **8** (2), 41-46.
4. मेडर, जे०। **एन० पोलोन० मैथ०**, 1958, V, 135-148
5. भिभा, ओ०। **डाकलेडी अकादमी नाउक एस० एस० एस० आर०**, 1962, **143**, 1267-1279.

Vijnana Parishad Anusandhan Patrika
Vol. 15, No. 3, July, 1972, Pages 145-149

फूरियर श्रेणी की खंडित संयुग्मी श्रेणी की रीज परम संकलनीयता

प्रेमचन्द

402, पश्चिमी घमापुर, जबलपुर

[प्राप्त—अप्रैल 26, 1971]

सारांश

मोहन्ती ने निम्नलिखित प्रमेय सिद्ध किया है:

यदि $\Psi(+0)=0$ और $\int_0^\pi \log \frac{k}{t} \left| d\Psi(t) \right| < \infty$,

तो
$$\sum_{n=1}^{\infty} B_n(x) \in \left| R, L(\omega); 1 \right|$$

जहाँ $K \geqslant \pi e^2$, $L(\omega) = \exp(\omega^a)$ $(0<a<1)$
$$\Psi(t) = \tfrac{1}{2}\{f(x+t) - f(x-t)\}$$

तथा $\sum_{n=1}^{\infty} B_n(x)$ फूरियर श्रेणी $f(t)$ की $t=x$ पर संयुग्मी श्रेणी है।

उपर्युक्त प्रमेय के व्यापकीकरण द्वारा प्रस्तुत प्रपत्र में यह सिद्ध किया गया है कि :

प्रमेय: माना कि $c>0$, $O<a<1$

यदि $L(w)$ से निम्नांकित प्रतिबन्धों की तुष्टि हो

(i) $\{L(\omega)/\omega (\log \omega)^{1-c}\}$ एकदिष्ट वर्धमान फलन हो जिससे कि $w \geqslant w_0$

(ii) $w^{1-a} L'(w) = O\{L(\omega)\}$; $w \to \infty$

तो यदि $\Psi(+0) = O$ तथा
$$\int_0^\pi \left(\log \left(\frac{2\pi}{t} \right) \right)^c \left| d\Psi(t) \right| < \infty;$$

तो
$$\sum_{n=1}^{\infty} B_n(x) (\log [n+1])^{c-1} \in |R, L(w), 1|$$

Abstract

On the absolute Riesz summability of factored conjugate series of a Fourier series. *By* Prem Chandra, 402, West Ghamapur, Jabalpur.

Mohanty, R.

[*Proc. London Math. Society* (1951), 295-320] proved the following :

$$\text{If } \Psi(+0)=0 \quad \text{and} \quad \int_0^\pi \log k/t \mid d\,\Psi(t) \mid < \infty,$$

Then $$\sum_{n=1}^{\infty} B_n(x) \in \mid R, L(\omega)\ a, 1 \mid \text{ where } k \geqslant \pi e^2,$$

$$\Psi(t)=\tfrac{1}{2}\{f(x+t)-f(x-t)\},\ L(\omega)=\exp\,(\omega a)\ \ (0<a<1)$$

and $\sum_{n=1}^{\infty} B_n(x)$ is the conjugate series of Fourier series of $f(t)$, at $t=x$.

Generalising the above theorem we have proved the following :

Theorem. Let $c>0$, $0<a<1$. If $L(w)$ satisfies the following conditions :

(1) $\{L(w)/w(\log w)^{1-c}\}$ is monotonic increasing with $w \geqslant w_0$.

(2) $w^{1-a}\, L'(w)=O\,\{L(w)\},\ w\to\infty$.

Then, if $\Psi(+0)=0$ and $\int_0^\pi (\log 2\pi/t)^c \mid d\Psi\,(t) \mid < \infty$,

$$\sum_{n=1}^{\infty} B_n\,(x)\,(\log\,(n+1)\,)^{c-1} \text{ is summable } \mid R, L(\omega), 1 \mid.$$

1. संकेत और परिभाषा

माना कि $L=L(w)$, w का एक संतत, अवकलनीय और एकदिष्ट फलन है और जो ω के साथ साथ अनन्त की ओर प्रवृत्त होता है। माना कि $\sum_{n=1}^{\infty} a_n$ दी हुई अनन्त श्रेणी है।

श्रेणी $\sum_{n=1}^{\infty} a_n$, $\mid R, L, r \mid$ द्वारा संकलनीय कहलाती है या प्रतीतात्मक निरूपण में,

$$\sum_{n=1}^{\infty} a_n \in \mid R, L, r \mid \ (r>0),$$

यदि

$$\int_A^\infty \{L'(\omega)/(L(\omega)\,)^2\}\Big|\sum_{n\leqslant\omega}\{L(w)-L(n)\}^{r-1} L(n) a_n \Big|\, dw<\infty,$$

उपर्युक्त परिभाषा में A एक परिमित धनात्मक संख्या है (ओब्रे खोफ़ [2])

माना कि $f(t)$ एक आवर्ती फलन है जिसका आवर्तकाल 2π है और जो $(-\pi, \pi)$ में लेबेग-समकलनीय है।

बिना व्यापकता नष्ट किये हुये हम $f(x)$ की फूरियर श्रेणी को निम्न प्रकार से दर्शा सकते हैं ;

$$\sum_{n=1}^{\infty} (a_n \cos nt + b_n \sin nt)$$

जहाँ फूरियर श्रेणी के अचर पद को शून्य मान लिया गया है।

फूरियर श्रेणी की संयुग्मी श्रेणी निम्नलिखित है :

$$\sum_{n=1}^{\infty} (b_n \cos nt - a_n \sin nt) \equiv \sum_{n=1}^{\infty} B_n (t)$$

इस पूरे शोध लेख में हम निम्नलिखित संकेतों का प्रयोग करेंगे :

$$\Psi(t) = \tfrac{1}{2} \{ f(x+t) - f(x-t) \} \tag{1·1}$$

$$h(w_1 t) = \sum_{n \geqslant \omega} n^{-1} L(n) (\log [n+1])^{c-1} \cos nt \ (c>0) \tag{1·2}$$

2. भूमिका

मोहन्ती [1] से निम्नलिखित प्रमेय सिद्ध किया है :

प्रमेय A : यदि (i) $\Psi(+0)=0$

और (ii) $\int_0^{\pi} \log \frac{k}{t} | d\Psi(t) | < \infty$,

तो, $$\sum_{n=1}^{\infty} B_n(x) \in | R, L(\omega), 1 |$$

जहाँ $K \leqslant \pi e^2$ और $L(\omega) = \exp (\omega^a)$, $0<a<1$)

यहाँ हमने निम्नलिखित प्रमेय सिद्ध की है जो उपर्युक्त प्रमेय से व्यापक है।

प्रमेय : माना कि $c>0$, $0<a<1$

यदि प्रयुक्त रीज संकलन विधि $L(\omega)$ निम्नलिखित प्रतिबन्धों

$$\{L(\omega)/\omega (\log \omega)^{1-c}\}, \ \omega \leqslant \omega_0 \tag{2·1}$$

लिये एकदिष्ट वर्धमान फलन है

$$\omega^{1-a} L'(\omega) = O \{L(\omega)\}, \text{ जब } \omega \to \infty. \tag{2·2}$$

को संतुष्ट करे और

$$\Psi(+0)=0 \text{ तथा } \int_0^{\pi} \left(\log \frac{2\pi}{t}\right)^c | d\Psi(t) | < \infty, \tag{2·3}$$

तब $$\sum_{n=1}^{\infty} B_n (x) (\log [n+1])^{c-1} \in | R, L(\omega), 1 |$$

3. प्रमेय की उपपत्ति

हमें ज्ञात है कि

$$B_n(x) = \frac{2}{\pi}\int_0^{\pi} \Psi(t) \sin nt \, dt$$
$$= \frac{2}{n\pi}\int_0^{\pi} \cos nt \, d\Psi(t) - \frac{2\Psi(\pi)\cos n\pi}{n\pi}$$

श्रेणी $\sum_{n=1}^{\infty} B_n(x) (\log (n+1))^{c-1} \in | R, L(\omega), 1 |$ यदि,

$$I = \int_1^{\infty} \frac{L'(\omega)}{\{L(\omega)\}^2} \left| \sum_{n \leqslant \omega} L(n) \, B_n(x) \, \{ \log (n+1) \}^{c-1} \right| dw < \infty$$

अब,

$$I \leqslant \frac{2\Psi(\pi)}{\pi}\int_1^{\infty} \frac{L'(\omega)}{\{L(\omega)\}^2} \sum_{n \leqslant \omega} L(n) \cos n\pi/n \, (\log (n+1))^{1-c} \mid d\omega$$
$$+ \frac{2}{\pi}\int_0^{\pi} \mid d\Psi(t) \mid \int_1^{\infty} \frac{L'(\omega)}{\{L(\omega)\}^2} \mid h(\omega,t) \mid d\omega$$
$$= I_1 + I_2,$$

हमें ज्ञात है कि

$$\sum_{n \leqslant \omega} L(n) \, n^{-1} (\log [n+1])^{c-1} \cos n\pi = O\{L(\omega)/\omega \, (\log [\omega+1])^{1-c}\}.$$

उपर्युक्त फल और अनुबन्ध $(2 \cdot 1)$ से,

$$I_1 = O\left\{ \int_1^{\infty} \frac{L'(\omega)}{L(\omega) \, \omega \, (\log (\omega+1))} 1-c \, dw \right\}$$
$$= O\int_1^{\infty} \omega^{a-2} (\log (\omega+1)^{c-1} dw \Big\}$$
$$= O(1) \qquad [(2 \cdot 2) \text{ द्वारा}]$$

अतः प्रमेय को सत्यता प्रमाणित करने के लिये केवल यह प्रमाणित करना पर्याप्त होगा कि,

$$\int_e^{\infty} \frac{L'(\omega)}{\{L(\omega)\}^2} \mid h(\omega, t) \mid dw = O\left\{ \left(\log \frac{2\pi}{t}\right)^c \right\}, \text{ सर्वत्र, } 0 < t < \pi$$

अब $T = t^{-(1-a)-1}$ के लिए

$$\int_e^{\infty} \frac{L'(\omega)}{\{L'(\omega)\}^2} \mid h(\omega, t) \mid dw = \int_e^{T} + \int_T^{\infty}$$
$$= I_{2,1} + I_{2,2}, \text{ (माना कि)}$$

$\because \cos nt = 0 \, (1),$

अतः

$$I_{2,1}=O\left\{\int_e^T \frac{L'(\omega)}{\{L(\omega)\}^2}\left|\sum_{n\leqslant\omega}\frac{L(n)}{n\{\log(n+1)\}^{1-c}}\right|dw\right\}$$

$$=O\left\{\int_c^T \frac{L'(\omega)}{\{L(\omega)\}^2}dw\int_e^w \frac{L(x)}{x\{\log(x+1)\}^{1-c}}\left|dx\right.\right\}$$

$$+O\left\{\int_e^{T1}\frac{L'(\omega)}{\omega L(\omega)(\log\omega)^{1-c}}dw\right\}\quad [(2\cdot1)\text{से}]$$

$$=O\left\{\int_e^T \frac{L(x)}{x\{\log(x+1)\}^{1-c}}dx\int_x^{T1}\frac{L'(\omega)}{[L(\omega)]^2}dw\right\}$$

(समाकलन का क्रम बदलने पर)

$$+O\left\{\int_e^T \frac{\omega^{a-2}}{(\log\omega)^{1-c}}dw\right\}\qquad (2\cdot2)\text{ से}$$

$$=O\left\{\int_e^T \frac{1}{x(\log x)^{1-c}}dx\right\}$$

$$=O\left\{\left(\log\frac{2\pi}{t}\right)^c\right\}\text{ सर्वत्र } 0<t<\pi \text{ में}$$

∵ (2·1) से

$$h(\omega,t)=O\{t^{-1}L(\omega)/\omega(\log\omega)^{1-c}\}$$

सर्वत्र $0<t<\pi$, इसलिये

$$I_{2,2}=O\left\{t^{-1}\int_T^\infty \frac{L'(\omega)}{\omega L(\omega)(\log\omega)^{1-c}}dw\right\}$$

$$=O\left\{t^{-1}\int_T^\infty \omega^{a-2}(\log\omega)^{c-1}dw\right\}\qquad (2\cdot2)\text{ से}$$

$$=O\left\{t^{-1}T^{a-1}(\log T)^{c-1}\right\}$$

$$=O\left\{\left(\log\frac{2\pi}{t}\right)^c\right\},\text{ सर्वत्र } 0<t<\pi$$

$I_{2,1}$ और $I_{2,2}$ के आकलनों का संचय करने पर प्रमेय की उत्पत्ति पूर्ण हो जाती है।

निर्देश

1. मोहन्ती, आर०। **प्रोसी० लन्दन मैथ० सोसा०**, 1951, **52**, 295-320
2. ओब्रेखोफ़, एन०। **मैथ० ज़ाइट०**, 1929, **30**, 375-86

Vijnana Parishad Anusandhan Patrika
Vol. 15, No. 3, July, 1972 Pages 151-159

सल्फ्यूरिक अम्ल में Ce (IV) द्वारा 2-3 ब्यूटेन डाइआल के उपचयन का अणुगतिक अध्ययन

पी० जी० सन्त
मोतीलाल विज्ञान महाविद्यालय, भोपाल

[प्राप्त अगस्त 17, 1971]

सारांश

2-3 ब्यूटेन डाइग्राल तथा Ce(IV) की क्रियाविधि का सल्फ्यूरिक अम्ल माध्यम में अध्ययन किया गया। सक्रियण ऊर्जा, आवृत्ति गुणक तथा एन्ट्रापी का मान क्रमशः 21·2 किकै० प्रतिअणु, 2.51×10^{11} तथा -7·31 e.v पाया गया। 2-3 ब्यूटेन डाइग्राल की सान्द्रता के साथ क्रिया वेग के परिवर्तन से यह सूचित किया जाता है, कि उपचयन की क्रियाविधि Ce(IV) तथा 2-3 ब्यूटेन डाइग्राल में 1-1 उप सहसंयोजन संकुल के माध्यम से C-C बंध के विखण्डन द्वारा मुक्त मूलक बनाते हुए होती है। H^+ के प्रभाव से यह सूचित किया जाता है कि सक्रिय ग्रायन $HCe(SO_4)_3^{-1}$ है।

Abstract

Kinetic study of oxidation of 2-3 butane diol by Ce (IV) in sulphuric acid. *By* P. G. Sant, Motilal Science College, Bhopal,

Reaction between 2-3 butane diol and Ce(IV) has been investigated in sulphuric acid medium. The value of energy of activation, frequency factor and entropy of activation has been found to be 21·2 K cals. mole^{-1}, $2{\cdot}51 \times 10^{11}$ and -7.31 e. v. respectively. From the variation of rate with 2:3 butane diol concentration, it is suggested that oxidation machanism involves decomposition of 1:1 coordination complex between Ce(IV) and 2-3 butane diol via C-C bond fission giving a free radical. The effect of H^+ on the reaction rate suggests the active species to be $H\,Ce\,(SO_4)_3^{-1}$

ड्यूक तथा फोरेस्ट[1] ने नाइट्रिक ग्रम्ल की उपस्थिति में सीरिक ग्रायन द्वारा 2-3 ब्यूटेनडाइग्राल के उपचयन का ग्रणुगतिक ग्रध्ययन किया तथा एक क्रियाविधि प्रस्तावित की जिसके ग्रनुसार डाइग्राल के एक ग्रणु एवं एक सीरिक ग्रायन के बीच उपसह संयोजन-संकुल ग्रथवा ग्लाइकाल की उच्च सांद्रता की उपस्थिति में बहुग्लाइकोलित संकुल बनाते हुए विषमीकृत हो जाता है। ड्यूक तथा ब्रेमर[2] को परक्लो-

रेट विलयन में सीरिक आयन तथा ग्लाइकाल के बीच उपसह संयोजन के कोई प्रमाण नहीं मिले। लिटलर तथा वाटर्स[3] ने 2-3 ब्यूटेन डाइआल के सीरिक सल्फेट के साथ उपचयन में, पिनेकाल के अनुरूप अत्यधिक आइसोटोप प्रभाव की अनुपस्थिति के कारण C-C बंध के विखण्डन द्वारा इसका उपचयन प्रदर्शित किया है। एथिलीन ग्लाइकोल के सीरिक सल्फेट द्वारा इस उपचयन अध्ययन में हमने[4] बताया है कि उपचयन ग्लाइकोल तथा Ce(IV) के बीच 1:1 सहसंयोजन संकुल बनाता हुआ आगे बढ़ता है। 2-3 ब्यूटेन डाइआल के $CeSO_4$ के साथ उपचयन की सूचना प्रस्तुत है।

प्रयोगात्मक

सामग्री : 2-3 ब्यूटेन डाइआल लाइट एण्ड कं० इंग्लैण्ड से मँगाया गया। 1-3 ब्यूटेन डाइआल, ऐसीटो ऐसीटीक एस्टर को लिथियम ऐलुमिनियम हाइड्राइड द्वारा अपचित करके बनाया गया (क्वथनांक 103° 10 मिमी पर)। सीरिक सल्फेट बी० डी० एच० कोटि का था। फेरस अमोनियम सल्फेट, सोडियम सल्फेट वैश्लेषिक कोटि के तथा अन्य रसायन शुद्ध विशिष्टता के उपयोग में लाए गये।

सीरिक सल्फेट बनाना

सीरिक सल्फेट विलयन $2N$ सल्फ्यूरिक अम्ल में इसके ज्ञात भार को विलयित करके, पूरी रात रखने के बाद छानकर फेरोइन सूचक का उपयोग करते हुए मानक फेरस अमोनियम सल्फेट द्वारा मानकित करके बनाया गया।

अणुगतिक मापन

अभिक्रियाएं काँच की डाट से युक्त, बाहर से काली रँगी बोतलों में स्थिर ताप ($\pm 0{\cdot}02°C$) पर की गईं। अभिकर्मक पदार्थ का ताप, तापस्थापी के ताप के बराबर करने के बाद इसीके ताप पर ही अभिक्रिया बोतलों में मिलाया गया। समय के एक निश्चित अंतराल पर समभाग निकाले गए और उनमें अनभिकृत सीरियम(IV) की सान्द्रता ज्ञात कर ली गई।

परिणाम एवं विवेचना

1 वेग-नियम

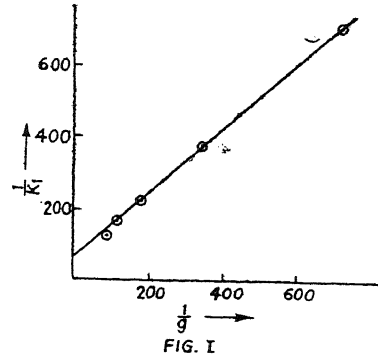
जब 2-3 ब्यूटेन डाइआल की सान्द्रता उच्च होती है तो Ce (IV) के विलोप होने का वेग प्रथम कोटि का होता है। 2-3 ब्यूटेन डाइआल की सान्द्रता में परिवर्तन के साथ साथ प्रथम कोटि वेग नियतांक में जो परिवर्तन होते हैं वे सारणी 1 में अंकित हैं।

2-3 ब्यूटेन डाइआल के सापेक्ष $1/k_1$ के आरेख से एक सरल रेखा प्राप्त होती है (चित्र-1)। अतः 2-3 ब्यूटेन डाइआल की सान्द्रता के साथ साथ वेग में जो परिवर्तन होता है उसे निम्न प्रकार से व्यक्त किया जा सकता है—

$$\frac{d\ (\text{Ce (IV)})}{dt} = \frac{k\ (\text{2-3 ब्यूटेनडाइआल})}{a_{+}(\text{2-3 ब्यूटेनडाइआल})}$$

$$= k_1\ (\text{Ce IV})$$

सारणी 1 (चित्र-1) में दिए आँकड़ों से परिकलित करने पर a का मान 55·5° और इससे $\frac{1}{a}$=·018° प्राप्त होता है जो प्रयुक्त अणुगतिक परिस्थितियों में Ce (IV) तथा 2-3 ब्यूटेन डाइआल के बीच बने संकुल के साम्यावस्था नियतांक का माप होता है ।

FIG. I

सारणी 1

2-3 ब्यूटेन डाइआल की सान्द्रता के साथ वेग में परिवर्तन

(Ce IV) = $1.11 \times 10^{-3} M$ (H_2SO_4) = 0.336 M [μ]=0.35 M ताप = 40 सें०

2-3 ब्यूटन डाईआल $\times 10^3$ ग्राम अणु प्रति लिटर	k_1 1×10^3 प्रति मि०	1/2-3 ब्यूटेनडाइआल	$1/k_1$
1·38	1·44	720	694
2·77	2·88	360	347
5·55	4·79	180	208
8·33	6·17	120	162
11·11	8·13	90	123

2-3 ब्यूटेन डाइआल की सान्द्रता के साथ वेग में परिवर्तन यह बताता है कि 2-3 ब्यूटेन डाइआल का उपचयन Ce (IV) तथा डाइआल के बीच 1:1 संकुल बनाते हुए आगे बढ़ता है। 2-3 ब्यूटेन डाइआल की सान्द्रता में बृद्धि के साथ वेग-नियतांक में कमी का न होना भी एक ऐसा तथ्य है जो उपचयन में केवल 1:1 संकुल होने की पुष्टि करता है क्योंकि डाइआल के 1 से अधिक अणुओं के साथ बने संकुल अपेक्षाकृत अक्रिय पाये गये हैं।

2. Ce (IV) की सान्द्रता के साथ वेग में परिवर्तन

प्रथम कोटि वेग नियम के अनुसार सीरियम की सान्द्रता में परिवर्तन के साथ साथ वेग नियतांक में कोई परिवर्तन नहीं होता है।

सारणी 2

सीरियम की सान्द्रता के साथ वेग में परिवर्तन

2-3 ब्यूटेन डाइग्राल$=11.1\times10^{-3}M$ $(H_2SO_4)=0.336\ M$

$[\mu]=0.35\ M$ ताप 40°C

Ce (IV) $\times 10^4$ ग्राम ग्रणु प्रतिलीटर	$k_1\times10^3$ प्रति मिनट
11·11	8·13
7·40	10·74
5·55	8·41
3·70	8·51
2·77	10·35

3. आयनिक सान्द्रता में परिवर्तन करने का प्रभाव

सोडियम परक्लोरेट विलयन, जिसमें संकुल बनाने की न्यूनतम प्रवृत्ति होती है ग्रायनिक सान्द्रता परिवर्तन करने के लिए उपयोग में लाया गया। परिणाम बताते हैं कि आयनिक सान्द्रता में वृद्धि उपचयन का वेग मन्द कर देती है (सारणी 3)। इससे ज्ञात होता है कि ग्रायन ग्रौर उदासीन ग्रणु परस्पर क्रिया करते हैं।

सारणी 3

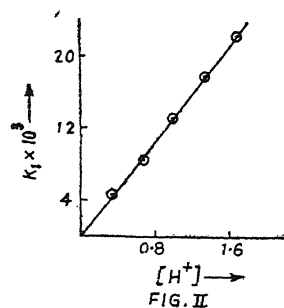
ग्रभिक्रिया वेग पर ग्रायनिक सान्द्रता में परिवर्तन का प्रभाव

(2-3 ब्यूटेन डाइआल)$=11\cdot1\times10^{-3}\ M$ $(H_2SO_4)=0.333\ M$

(Ce IV)$=1.11\times10^{-3}$ ताप 40°C

$NaClO_4$ ग्राम ग्रणु प्रतिलीटर	M (μ)	$k_1\times10^3$ प्रति मिनट
0·000	0·35	8·13
0·333	0·68	8·00
0·666	1·01	7·65
1·000	1·34	5·45
1·333	1·68	4·67

4. हाइड्रोजन आयन सान्द्रता परिवर्तित करने का प्रभाव

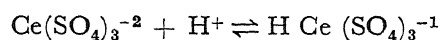
परक्लोरिक अम्ल का उपयोग करते हुए हाइड्रोजन आयन सान्द्रता परिवर्तित करने पर ज्ञात हुआ कि अभिक्रिया वेग $[H^+]$ सान्द्रता की वृद्धि के साथ साथ बढ़ता है तथा वेग इसके अनुक्रमानुपाती होता है (चित्र-2)। प्राप्त फल सारणी 4 में दिए गए हैं।

सारणी 4

हाइड्रोजन आयन सान्द्रता परिवर्तित करने का अभिक्रिया वेग पर प्रभाव

(2-3 ब्यूटेन डाइआल) $= 11.1 \times 11^{-3}\ M$ $(H_2SO_4) = 0.333\ M$
Ce (IV) $= 1.11 \times 10^{-3}\ M \mu = 1.68\ M$ ताप 40°C

ग्राम अणु प्रति लीटर (H^+)	प्रतिमिनट $k_1 \times 10^3$	$k_1/(H^+)$
0·346	4·67	1·35
0·675	8·33	1·23
1·006	12·76	1·26
1·340	17·25	1·28
1·672	21·85	1·36

हार्डविक तथा रावर्टसन [6] ने बताया है कि सान्द्र सीरिक सल्फेट में प्रायः सभी सीरियम $Ce(SO_4)_3^{-2}$ के रूप में उपस्थित रहता है जबकि चान्स तथा सोपर[7] ने बताया कि N सल्फ्यूरिक अम्ल में सीरियम N $Ce(OH)\ (SO_4)_3^{--}$ के रूप में रहता है। फिर भी हाइड्रोजन आयन का प्रभाव निम्नलिखित साम्यावस्था को सूचित करता है

$$Ce(SO_4)_3^{-2} + H^+ \rightleftharpoons H\ Ce\ (SO_4)_3^{-1}$$

5. अभिक्रिया वेग पर सल्फेट आयन का प्रभाव

स्थिर आयनिक सान्द्रता में SO_4^{-2} (सोडियम सल्फेट) मिलाने पर उपचयन का वेग प्रभावशाली रूप से कम हो जाता है।

सारणी 5

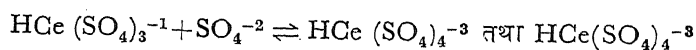
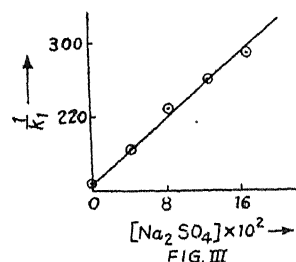
सल्फेट मिलाने का अभिक्रिया वेग पर प्रभाव

(2-3 ब्यूटेन डाइग्राल) $= 11.1 \times 10^{-3}$ M $(H_2SO_4) = 0{\cdot}333$ M
Ce (IV) $= 1.11 \times 10^{-3}$ M $\mu = 0{\cdot}35$ M ताप 40° से०

$Na_2SO_4 \times 10^2$ ग्राम अणु प्रति लीटर	$k_1 \times 10^3$ प्रति मिनट
0·00	6·90
4·16	5·47
8·33	4·41
12·50	3·91
16·66	3·51

(SO_4) के विरुद्ध वेग नियतांक के व्युत्क्रम का आरेख सरल रेखा के रूप में प्राप्त होता है (चित्र-3)। इस परिणाम की व्याख्या इस मान्यता के आधार पर की जा सकती है कि $HCe(SO_4)_3^{-1}$ (SO_4^{-2}) के साथ निम्न प्रकार का संकल बनाता है :

$HCe\ (SO_4)_3^{-1} + SO_4^{-2} \rightleftharpoons HCe\ (SO_4)_4^{-3}$ तथा $HCe(SO_4)_4^{-3}$ की तुलना में एक निर्बल उपचायक होता है

FIG. III

6. ताप का प्रभाव

अभिक्रिया का अध्ययन 35°, 40°, 45°, तथा 50°C पर किया गया। आँकड़े सारणी 6 में दिए गए हैं।

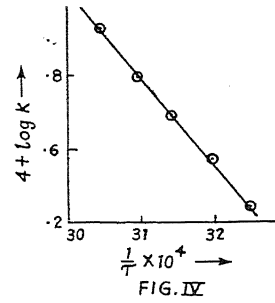
सरणी 6

ताप का अभिक्रिया वेग पर प्रभाव

(2-3 ब्यूटेन डाइग्राल) $= 11.1 \times 10^{-3}$ M $(H_2SO_4) = 0.336$ M
Ce (IV) $= 1{\cdot}11 \times 10^{-3}$ M $\mu = 0.36$ M

निरपेक्ष ताप	$k_1 \times 10^3$ प्रति मिनट	$k_1 \times 10^4$ प्रति सेकण्ड
308	4·41	1·92
313	8·13	3·54
318	13·91	6·05
323	23·50	10·23

निरक्षेप ताप के व्युत्क्रम के विरुद्ध लॉग विशिष्ट वेग नियतांक ($\log k$) के आरेख में सरल रेखा प्राप्त होती है (चित्र 4)। रेखा के ढाल से परिकलित सक्रियण-ऊर्जा 212 किलोकैलारी प्रति ग्राम अणु है। आवृत्ति गुणक PZ तथा ΔS के मान क्रमशः $2{\cdot}51 \times 10^{11}$ तथा -7.30 e. v. हैं।

विशिष्ट वेग नियतांक $-d\dfrac{(\text{Ce IV})}{dt} = \dfrac{kG\,(\text{Ce IV})}{a+G.}$ समीकरण द्वारा परिकालित किया गया है, जिसमें $a = \dfrac{l}{k}$ तथा k संकुलन अभिक्रिया के लिए साम्यावस्था नियतांक है।

ब्यूटेन 1-3 डाइआल तथा ब्यूटेन 1-2 डाइआल के उपचयन के वेग की तुलना सारणी 7 में दी गयी है।

सारणी 7

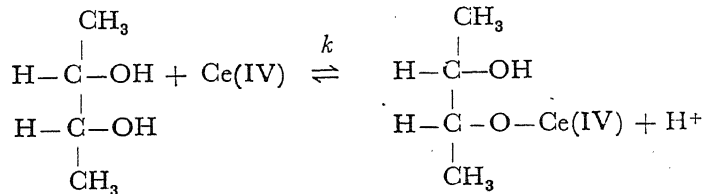
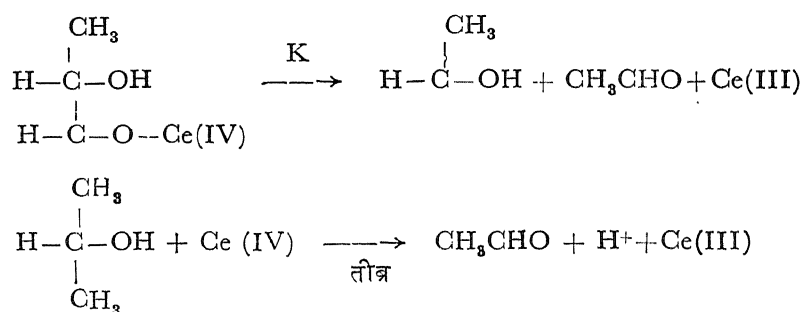
(Ce (IV)) $= 1.11 \times 10^{-3}\,M$ $(H_2SO_4) = 0.336\,M$
(डाइआल) $= 11.1 \times 10^{-3}\,M$ $(\mu) = 0{\cdot}35\,M$ ताप 50°C

डाइआल	$k_1 \times 10^3$ प्रति मिनट
2-3 ब्यूटेन डाइआल	23·49
1-3 ब्यूटेन डाइआल	9·81

2-3 ब्यूटेन डाइआल की सान्द्रता के साथ वेग के परिवर्तन से इसका उपचयन हमारे द्वारा सूचित[4] एथिलीन ग्लाइकाल के सीरिक सल्फेट द्वारा उपचयन के समरूप ही है। अतः ड्यूक की क्रियाविधि से सहमत होकर हम यह मानते हैं कि सल्फ्यूरिक अम्ल के माध्यम में सीरिक सल्फेट द्वारा 2-3 ब्यूटेन डाइआल केवल संकुल बनाने के बाद ही उपचित होता है, जिसके फलस्वरूप संकुल, मुक्त मूलक बनाते हुए अपघटित होता है।

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ CH_3 \end{array} + Ce(IV) \overset{k}{\rightleftharpoons} \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ H-C-O-Ce(IV) \\ | \\ CH_3 \end{array} + H^+$$

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ H-C-O--Ce(IV) \end{array} \xrightarrow{K} \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ H-C-OH \end{array} + CH_3CHO + Ce(III)$$

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ CH_3 \end{array} + Ce\ (IV) \xrightarrow[\text{तीव्र}]{} CH_3CHO + H^{+} + Ce(III)$$

सक्रियण ऊर्जा 21·2 किलोकैलारी प्रति ग्राम अणु है। यह मान C-C बन्ध के उप सहसंयोजन के माध्यम से विखण्डन के अनुरूप है तथा इसकी पुष्टि करता है कि 2-3 ब्यूटेन डाइआल का विखण्डन ग्लाइ-काल तथा Ce(IV) के उप-सहसंयोजन संकुल के माध्यम से C-C अपघटन द्वारा होता है। अभिक्रिया की एंट्रापी का मान 7-30 e.v. भी संक्रमण धातु अयनों द्वारा कार्बनिक यौगिकों के उपचयन से सामंजस्य रखता है तथा $\triangle S$ का मान अल्पऋण अथवा अल्प धन होता है। सीरियम का लोप निम्नांकित समी-करण द्वारा निरूपित किया जाता है :

$$-\frac{d(\text{CeIV})}{dt} = \frac{\text{K}k\ (\text{डाइआल})\ (\text{Ce IV})}{1+k\ (\text{डाइआल})}$$

$$\text{अथवा } k_1 = \frac{\text{K}k\ (\text{डाइआल})}{1+k\ (\text{डाइआल})}$$

सल्फेट आयन तथा हाइड्रोजन आयन के प्रभावों के परिणाम यह प्रस्तावित करते हैं कि सक्रिय आयन प्रजातियाँ $HCe\ (SO_4)_3^{-1}$ होनी चाहिए। वाटर्स तथा सहयोगियों ने [9] साइक्लोहेक्सेनाल तथा ट्रांस साइक्लोहेक्सेन 1-2 डाइआल के वेनैडियम द्वारा उपचयन का अध्ययन किया, तथा यह पाया कि विपक्ष साइक्लो हेक्सेन 1-2 डाइआल के उपचयन का वेग साइक्लोहेक्सेनाल की अपेक्षा दुगना है जिसका कारण प्रेरण प्रभाव बताया गया। 2-3 ब्यूटेन डाइआल का उपचयन भी 1-3 ब्यूटेन डाइआल के उपचयन की अपेक्षा 2-4 गुना तीव्र होता है। यह भी शायद प्रेरणा प्रभाव के कारण है क्योंकि 2-3 ब्यूटेन डाइ-आल में से हाइड्राक्सिल समूह संगत है तथा एक समूह प्रेरणतः दूसरे समूह के उपचयन को प्रभावित कर सकता है।

कृतज्ञता-ज्ञापन

प्रस्तुत कार्य में आर्थिक सहायता देने के लिए लेखक वैज्ञानिक एवं औद्योगिक अनुसंधान परिषद का आभारी है। सम्पूर्ण कार्य में मार्गदर्शन एवं उत्साहवर्धन के लिए डॉ० डब्ल्यू० बी० भागवत तथा डॉ० वी० एम० भाले भी धन्यवाद के पात्र हैं।

निर्देश

1. ड्यूक, एफ० आर० तथा फोरेस्ट। **जर्न० अमे० केमि० सोसा०**, 1949, **71**, 2790
2. ड्यूक एफ० आर० तथा ब्रेमर, आर० एफ०। **जर्न० अमे० केमि० सोसा०**, 1951, **73**, 5179
3. लीटेलर, जे० एस० तथा वाटर्स, डब्ल्यू० ए०। वही, 1960, 2767
4. पी० जी० सन्त, भाले, वी० एम० तथा भागवत, डब्ल्यू वी०। **इण्डियन जर्न० केमि०**, 1966, **4**, 469-71
5. किंग, ई० एल० तथा पन्डो, एम० एल०। **जर्न० अमे० केमि० सोसा०**, 1952, **74**, 1966
6. हार्डविक तथा राबर्टसन। **कनै० जर्न० केमि०**, 1951, **29**, 828
7. जोन्स तथा सोपर, जे०। **जर्न० केमि० सोसा०**, 1939, 812
8. बकोरे तथा नारायण। **जर्न० केमि० सोसा०**, 1963, 3419
9. लीटलर, जे० एस० तथा वाटर्स, डब्ल्यू० ए०। **जर्न० केमि० सोसा०**, 1960, 2761

Vijnana Parishad Anusandhan Patrika
Vol 15, No 3, July, 1972, Pages 161-164

O-हाइड्रॉक्सी-4-बेन्जामीडो थायोसेमीकार्बज़ाइड के कॉपर (II) संकीर्ण का चालकता-मूलक तथा भारात्मक अध्ययन

महीपाल स्वामी, देवेन्द्र कुमार रस्तोगी, प्रकाश चन्द्र जैन
तथा
अनन्त कुमार श्रीवास्तव

रसायन विभाग, मेरठ कॉलेज, मेरठ

[प्राप्त—अक्टूबर 16, 1971]

सारांश

O-हाइड्रॉक्सी-4-बेन्जामीडो थायोसेमीकार्बज़ाइड (HBTSC) का उपयोग पी-एच 5·0 पर कॉपर के भारात्मक निर्धारण के लिये सफलतापूर्वक किया गया है। अन्य अनेक आयनों का प्रभाव भी देखा गया है। इस संकीर्ण में धातु तथा लिगैण्ड की निष्पत्ति संकीर्ण के वियोजन, अभिलाक्षणिकता तथा इसके विलयन अवस्था में चालकता मापन द्वारा स्थापित की गई है।

Abstract

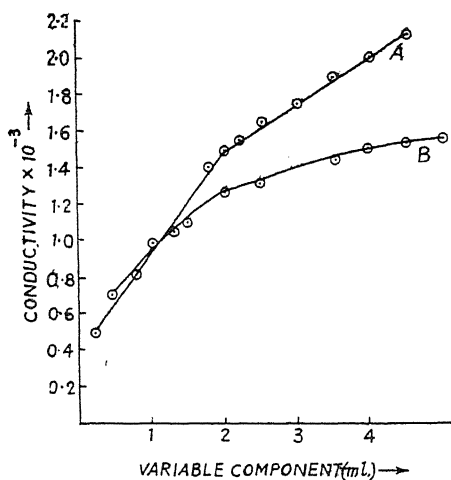
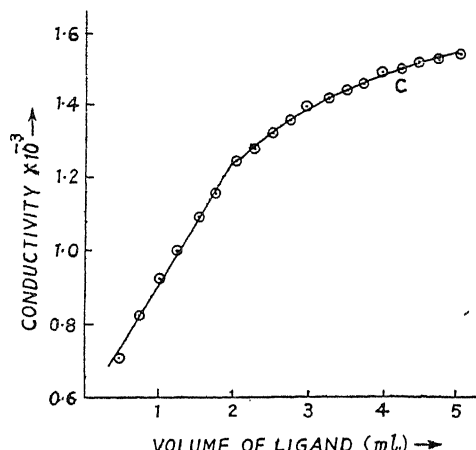
Conductometric and gravimetric studies of copper(II) complex with O-hydroxy-4- benzmidothiosemicarbazide. *By* M. P. Swami, D. K. Rastogi, P. C. Jain and A. K. Srivastava, Chemistry Department, Meerut College, Meerut.

O-hydroxy-4-benzamid othio semicarbazide (HBTSC) has been successfully employed in the gravimetric determination of copper (II) at pH 5·0. The effect of a number of foreign ions has also been studied. The metal to ligand ratio, in this complex has been established by its isolation, characterisation and conductivity measurements in solution.

(HBTSC) वर्मा[1] विधि द्वारा तैयार किया गया था। अनेक संक्रमण धातुओं के आयनों [2,3,4] के साथ इसे कीलेटीकारक अभिकर्मक के रूप में प्रयुक्त किया जा चुका है। प्रस्तुत शोधलेख में HBTSC के कॉपर (II) के साथ बने संकीर्ण के चालकता मापन तथा भारात्मक अध्ययन का उल्लेख है। अन्य लेख[4] में इस संकीर्ण के वियोजन तथा अभिलाक्षणिकता का वर्णन किया जा चुका है।

प्रयोगात्मक

कॉपर (II) का भारात्मक निश्चयन

HBTSC के 5% एथेनॉलीय विलयन को मानक कॉपर सल्फेट (इसका आयतन आसुत जल द्वारा 100 मिली० कर लिया गया तथा पी-एच मान बफ़र विलयन की उचित मात्राओं द्वारा 5·0 पर स्थिर रखा गया) विलयन के अशेषभाजक (6·354 से 44·478 मिग्रा० तक कॉपर सल्फेट) खंडों में मिलाया गया।

चालकता मापन

अवक्षेप को जल-ऊष्मक पर पाचन हेतु आधा घंटा तक रखा गया। इसे ठंडा करके सिन्टरित कांच मूषा द्वारा फिल्टरित किया गया। अवक्षेप को तब तक जल तथा ईथर की थोड़ी मात्राओं से लगातार धोया गया, जब तक कि फिल्टरित में फेरिक क्लोराइड मिलाने से कोई रंग उत्पन्न नहीं हुआ। स्थायी भार के लिए अवक्षेप 110° से० पर सुखाया गया। सारणी 1 में प्राप्त परिणाम अंकित हैं।

पी-एच का प्रभाव

निर्धारण हेतु अनुकूलतम पी-एच मान ज्ञात करने के लिये कॉपर(II) के HBTSC के साथ विभिन्न हाइड्रोजन आयन सान्द्रताओं पर अनेक आकलन किये गये। इस प्रकार यह ज्ञात हुआ कि भारात्मक आकलन 3·5-5·0 पी-एच मान पर सफलतापूर्वक किया जा सकता है।

अन्य आयनों का प्रभाव

अनेक धनायनों तथा ऋणायनों की उपस्थिति में कॉपर (II) का निश्चयन करने से यह ज्ञात हुआ कि Ba^{2+}, Pb^{2+}, Cl^{1-}, $C_2O_4^{2-}$ तथा सिट्रेट आयन हस्तक्षेप करते हैं।

सारणी 1

कॉपर (II) का HBTSC के साथ 5·0 पी-एच पर भारात्मक निश्चयन

कॉपर (II)		
ली गई मात्रा (मिग्रा०)	प्राप्त मात्रा (मिग्रा०)	अशुद्धि (%)
6·354	6·330	−0·38
12·708	12·690	−0·14
19·062	18·952	−0·57
25·416	25·435	+0·007
31·770	31·680	−0·28
38·124	37·994	−0·34
44·478	44·580	+0·23

सारणी 2

कॉपर (II) की पुन: प्राप्ति पर अन्य आयनों का प्रभाव
(कॉपर की ली गई मात्रा 12·708 मिग्रा०)

अन्य आयन	ली गई मात्रा (आयनों की) मिग्रा०	कॉपर की प्राप्त मात्रा (मिग्रा०)	अशुद्धि (%)
Ba^{2+}	13·7	14·68	+15·5
Co^{2+}	13·0	12·66	−0·37
Cd^{2+}	11·3	12·72	+0·09
Mg^{2+}	24·6	12·67	−0·29
Mn^{2+}	22·0	12·65	−0·45
Ni^{2+}	23·6	12·70	−0·06
Pb^{2+}	14·8	15·08	+18·6
Cl^{-1}	18·0	11·69	−8·0
SO_4^{2-}	20·0	12·78	−0·06
NO_3^{-1}	15·0	12·69	−0·29
PO_4^{3-}	15·5	12·70	−0·06
$C_2O_4^{2-}$	66·0	13·67	+7·5
सिट्रेट	81·0	13·48	+6·67

चालकता मापन

कॉपर (II) की HBTSC के साथ अभिक्रिया का अध्ययन एकचरीय[5] विधि द्वारा किया गया। 40% एथेनॉलीय HBTSC विलयन प्रयुक्त किया गया तथा एथेनॉल की प्रतिशत मात्रा प्रत्येक विलयन में स्थिर की गई। प्रत्येक विलयन में धातु तथा लिगैण्ड की निष्पत्ति 1:1 के अनुपात में पाई गई। चित्र 1-2 में इस निष्पत्ति को प्रदर्शित किया गया है।

कृतज्ञता-ज्ञापन

लेखक औद्योगिक एवं वैज्ञानिक अनुसन्धान परिषद, नई दिल्ली एवं राज्य औद्योगिक एवं वैज्ञानिक अनुसन्धान परिषद, लखनऊ के आर्थिक सहायता के लिये आभारी हैं।

निर्देश

1. वर्मा, आर० एस०। **जर्न० इण्डियन केमि० सोसा**, 1966, **43** (8), 558
2. स्वामी, एम० पी; रस्तोगी डी० के; जैन पी० सी० एवं श्रीवास्तव, ए० के०। **विज्ञान परिषद् अनुसंधान पत्रिका** (प्रेस में)
3. वही। **इज़राइल जर्न केमि०** (प्रेषित)
4. वही। **इण्डियन जर्न० केमि०** (प्रेषित)
5. नायर, एम० आर० तथा पांडे, सी० एस०। **प्रोसी० एके० सांइ०**, 1948, **27A**, 286

Vijnana Parishad Anusandhan Patrika
Vol. 15, No. 3, July, 1972, Pages 165-170

क्रियात्मक फलन तथा सार्वीकृति हैंकेल परिवर्त

आर० एस० डहिया

गणित विभाग, आयोवा स्टेट यूनीवर्सिटी

ऐमीस, आयोवा (संयुक्त राज्य अमरीका)

[प्राप्त—मार्च 21, 1970]

सारांश

प्रस्तुत शोध प्रपत्र का उद्देश्य ऐसी प्रमेय खोजना है जो आत्म व्युत्क्रमता गुण का उपयोग करते हुए सार्वीकरण कर सके और उसका उपयोग कतिपय सम्बन्धों के सत्यापन के लिए हो सके।

Abstract

Operational calculus and generalized Hankel transform. *By* R. S. Dahiya, Department of Mathematics, Iowa State University, Ames, Iowa (U. S. A.).

The object of the present paper is a theorem connected with the generalization by using the property of self reciprocity and to use it to establish certain relations.

1. हैंकेल परिवर्त

$$g(x)=\int_0^\infty \sqrt{xy}\, J_\nu(xy)\, f(y)\, dy \tag{1.1}$$

के सार्वीकरण को निम्नांकित रूप में परिचय कराया जा रहा है :

$$g(x)=(\tfrac{1}{2})^\nu \int_0^\infty (xy)^{\nu+1/2}\, \phi_{\nu,k+1/2,\lambda,m}(\tfrac{1}{4}x^2y^2) f(y)\, dy \tag{1.2}$$

जहाँ
$$\phi_{\nu,k+1/2,\lambda,m}(x)=\sum_{m,-m} \frac{\Gamma(2m)\Gamma(\nu+1-m-2\lambda-k)}{\Gamma(m-k)\Gamma(\nu+1-m-2\lambda\pm m)}\, x^{-\lambda-m}$$

$$\times {}_2F_3\left(\begin{matrix}1+k-m,\ \nu+1-m-2\lambda-k; \\ 1-2m,\ \nu+1-2m-2\lambda,\ \nu+1-2\lambda;\end{matrix}\ -x\right),$$

बशर्ते $R(\nu+1+2m\pm m)>0$, तथा $2m$ न तो पूर्णांक है और न शून्य है और समाकल (1.2) परम अभिसारी है।

विशेषत: जब $\lambda=k=-m$ तो (1.2) (1.1) में समानीत हो जाता है। व्युत्क्रम सम्बन्ध (1.2) का रूप

$$f(x)=(\tfrac{1}{2})^{\nu}\int_0^{\infty}(xy)^{\nu+1/2}\,\phi_{\nu,k+1/2,\lambda,m}\left(\frac{x^2y^2}{4}\right)g(y)\,dy$$

होता है बशर्ते $|f(x)|$ तथा $|g(x)|$ का सार्वीकृत हैंकेल परिवर्त विद्यमान हो, $R(\nu+1-2m-2\lambda)>0$ तथा $2m$ न तो पूर्णांक हो, न शून्य हो। (1.2) द्वारा प्रदर्शित फलन $g(x)\,f(x)$ का $\phi_{\nu,k+1/2,\lambda,m}$ परिवर्त कहलाता है। विशेष दशा के रूप में यदि $f(x)=g(x)$, जिससे $f(x)$ स्वयं अपना $\phi_{\nu,k+1/2,\lambda,m}$ परिवर्त हो तो यह कहा जाता है कि $f(x)$ $\phi_{\nu,k+1/2,\lambda,m}$ परिवर्त में आत्म व्युत्क्रम है और उसे $R_{\nu(k+1/2,\lambda,m)}$ द्वारा व्यक्त किया जाता है जब कि हैंकेल परिवर्त (1.1) आत्म व्युत्क्रम फलन को R_ν द्वारा व्यक्त किया जाता है।

प्रस्तुत शोध प्रपत्र का उद्देश्य आत्मव्युत्क्रमता गुण का उपयोग करते हुए ऐसी प्रमेय की खोज करना है जो ऊपर के सार्वीकरण से सम्बद्ध हो तथा इसका उपयोग कुछ सम्बन्धों के सत्यापन के लिए करना है।

2. **प्रमेय 1** : माना कि (i) $f(x)\doteq g(P)$

(ii) $x^{\nu-2\lambda-2m-1/2}\,g(x)$ से $R_{\nu(k+1/2,\lambda,m)}$ का बोध हो तो

$$P^{2\nu-4\lambda-4m\;\beta+1}\,g(P)\doteq 2^{\nu-2\lambda-2m-\beta}\,\frac{\Gamma(\nu-2\lambda+\frac{3}{2})\Gamma(1-2\lambda-2m+\frac{3}{2})}{\Gamma(\beta/2+1)\Gamma(\beta+3/2)\Gamma(\nu-2\lambda-m-k+\frac{3}{2})}$$

$$\cdot\frac{\Gamma(m-k-\frac{1}{2})}{\Gamma(2m-\frac{1}{2})}\,t^{\beta+1}\int_0^{\infty}xf(x)\,{}_3F_4\left(\begin{matrix}\nu-2\lambda+\frac{3}{2},\ \nu-2\lambda-2m+\frac{3}{2},\ \frac{3}{2}-2m;\\ \beta/2+1,\ \beta+3/2,\ \nu-2\lambda-m-k+\frac{3}{2},\ \frac{3}{2}-m+k;\end{matrix}\ -\frac{x^2t^2}{4}\right)dx \tag{2·1}$$

बशर्ते $f(x)$ तथा $x^{\nu-2\lambda-2m-1/2}\,g(x)$ सतत हों और $(0,\infty)$ में समाकलनीय हों; $R(\nu-2\lambda)\geqslant 0$, $R(\beta)\geqslant 0$ तथा $2m$ पूर्णांक नहीं हैं और $\frac{1}{2}$ से बड़ा है।

उपपत्ति : मानाकि $x^{b+\nu}\,\phi_{\nu,k+1/2,\lambda,m}\left(\frac{x^2}{4}\right)\doteq\psi(P)$

$R(\nu+1+m\pm 2m)>0$, $2m$ न तो पूर्णांक है और न शून्य है तब

$$P^{1-\beta}\,\psi\left(\frac{1}{P}\right)\doteq t^{\beta/2}\int_0^{\infty}x^{-\beta/2}\,J_\beta(2\sqrt{(xt)})\,x^{b+\nu}\,\phi_{\nu,k+1/2,\lambda,m}\left(\frac{x^2}{4}\right)dx \tag{2.2}$$

$$R(\beta+2)>0,\quad R(\nu+1+m\pm 2m)>0,\quad R(\nu-2\lambda-m-k)>\tfrac{1}{2}.$$

या
$$P^{1-\beta}\,\psi\left(\frac{1}{P}\right)\doteq\frac{2^{\nu}t^{\beta-\mu}}{2\pi i}\int_{c-i\infty}^{c+i\infty}\frac{\Gamma(s+\mu)}{\Gamma(\beta-s-\mu+1)}\cdot 2^{-s}\,\frac{\Gamma(\nu-s/2-\lambda\pm m+\frac{1}{2})}{\Gamma(\nu-s/2-\lambda-k+\frac{1}{2})}$$

$$\frac{\Gamma\left(\frac{\nu+s}{2}-\lambda-k+\frac{1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{\nu+s}{2}-\lambda\pm m+\frac{1}{2}\right)} t^{-s}\, ds \tag{2·3}$$

अथवा
$$p^{1-\beta}\psi\left(\frac{1}{p}\right) \doteq \frac{2^{\nu+2\mu-\beta-1}\, t^{\beta-\mu}}{2\pi i}\int_{c-i\infty}^{c+i\infty} \frac{\Gamma(s+\mu/2)\Gamma(s+\mu+1/2)\,\Gamma(\nu+s/2-\lambda\pm m+\frac{1}{2})}{\Gamma\left(\frac{\beta-s-\mu+1}{2}\right)\Gamma\left(\frac{\beta-s-\mu+1}{2}\right)}$$

$$\cdot\frac{\Gamma(\nu+s/2-\lambda-k+\frac{1}{2})}{\Gamma\left(\frac{\nu-s}{2}-\lambda-k+\frac{1}{2}\right)\Gamma\left(\frac{(\nu+s)}{2}\right)-\lambda\pm m+\frac{1}{2}}\left(\frac{2}{t}\right)^{s} \tag{2·4}$$

$\mu=\nu-2\lambda-2m+1$ रखने पर और तब समाकल का मान निकालने पर पोलों को $s=-2n+2\lambda+2m-\nu-2$, द्वारा व्यक्त किया जाता है, n धनात्मक पूर्णांक है।

$$P^{1-\beta}\,\psi\left(\frac{1}{P}\right)\doteq 2^{2\nu-2\lambda-2m-\beta}\, t^{\beta+1}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{(-1)^n\Gamma(\nu-2\lambda+n+\frac{3}{2})\Gamma(\nu-2\lambda-2m+n+\frac{3}{2})}{n!\quad\Gamma(\beta/2+n+1)\Gamma(\beta/2+n+\frac{3}{2})}$$

$$\cdot\frac{\Gamma(m-k\quad n-\frac{1}{2})(t/2)^{2n}}{\Gamma(\nu-2\lambda-m+n-k+\frac{3}{2})\Gamma(2m-n\quad\frac{1}{2})} \tag{2·5}$$

अथवा
$$P^{1-\beta}\,\psi\left(\frac{1}{P}\right)\doteq 2^{2(\nu-\lambda-m)-\beta}\, t^{\beta+1}\,\frac{\Gamma(\nu-2\lambda+\frac{3}{2})\Gamma(\nu-2\lambda-2m+\frac{3}{2})\Gamma(m-k-\frac{1}{2})}{\Gamma(\beta/2+1)\Gamma(\beta+3/2)\Gamma(\nu-2\lambda-m-k+\frac{3}{2})\Gamma(2m-\frac{1}{2})}$$

$$\cdot\,{}_3F_4\left(\begin{matrix}\nu-2\lambda+\frac{3}{2},\ \nu-2\lambda-2m+\frac{3}{2},\ \frac{3}{2}-2m;\\ \beta/2+1,\ \frac{\beta+3}{2},\ \nu-2\lambda-m-k+\frac{3}{2},\ \frac{3}{2}-m+k;\end{matrix}\right) \tag{2·6}$$

प्राप्त होता है।

माना कि (i) $f(x)\doteq g(P)$ (2.7)

तथा (ii) $(ax)^{2(\nu-\lambda-m)+1}\,\phi_{\nu,k+1/2,\lambda,m}\left(\frac{x^2a^2}{4}\right)\doteq\psi\left(\frac{P}{a}\right)$ (2·8)

(2.7) तथा (2.8) में गोल्डस्टीन प्रमेय को व्यवहृत करने पर

$$\int_0^\infty f(x)\,\psi\left(\frac{x}{a}\right)\frac{dx}{x}=\int_0^\infty g(x)\,(ax)^{2(\nu-\lambda-m)+1}\,\phi_{\nu,k+1/2,\lambda,m}\left(\frac{a^2x^2}{4}\right)\frac{dx}{x}\,.$$

a के लिए लिखने पर तथा दोनों ओर $P^{1-\beta}$ द्वारा गुणा करने पर निम्नांकित मिलता है

$$\int_0^\infty f(x)\,\psi\left(\frac{x}{P}\right)\left(\frac{P}{x}\right)^{1-\beta}\frac{dx}{x\beta}=P^{\nu-2\lambda-2m-\beta+3/2}\int_0^\infty \chi^{\nu-2\lambda-2m-1/2}\,g(x)\,(Px)^{\nu+1/2}$$

$$\times\phi_{\nu,k+1/2,\lambda,m}\left(\frac{P^2x^2}{4}\right)dx.$$

(2 7) की सहायता से व्याख्या करने पर

$$P^{\nu-2\lambda-2m-\beta+3/2}\int_0^\infty x^{\nu-2\lambda-2m-1/2}g(x)\left(\frac{Px}{2v}\right)^{\nu+1/2}\phi_{\nu,k+1/2,\lambda,m}\left(\frac{P^2x^2}{4}\right)dx$$

$$\doteq 2^{\nu-2\lambda-2m+\beta}\frac{\Gamma(\nu-2\lambda+\frac{3}{2})\Gamma(\nu-2\lambda-2m+\frac{3}{2})\Gamma(m-k-\frac{1}{2})t^{\beta+1}}{\Gamma(\beta/2+1)\Gamma\left(\frac{\beta+3}{2}\right)\Gamma(\nu-2\lambda-m-k+\frac{3}{2})\Gamma(2m-\frac{1}{2})}$$

$$\times\int_0^\infty xf(x)\ {}_3F_4\left(\begin{matrix}\nu-2\lambda+\frac{3}{2},\ \nu-2\lambda-2m+\frac{3}{2},\ \frac{3}{2}-2m;\\ \beta/2+1,\ \beta+3/2,\ \nu-2\lambda-m-k+\frac{3}{2},\ \frac{3}{2}-m-k;\end{matrix}-\frac{x^2t^2}{4}\right)dx.$$

यदि $x^{\nu-2\lambda-2m-1/2}\,g(x)$ से $R_{\nu(k+1/2,\lambda,m)}$ बोध हो तो हमें वांछित प्रमेय प्राप्त हो जावेगी :

3. उपप्रमेय : यदि हम ऊपर के सम्बन्ध में $k=\lambda=-m$ रखें तो हमें निम्नांकित मिलेगा।

माना कि (i) $f(x)\doteq g(P)$

(ii) $\chi^{\nu-1/2}\,g(x)=R_\nu;$

तो

$$P^{2\nu-\beta+1}\,g(P)\doteq\frac{2^{\nu-\beta}\Gamma(\nu+\frac{3}{2})t^{\beta+1}}{\Gamma(\beta/2+1)\ \Gamma\left(\frac{\beta+3}{2}\right)}\int_0^\infty xf(x)\ {}_1F_2\left(\begin{matrix}\nu+\frac{3}{2}\\ \beta/2+1,\ \frac{\beta+3}{2}\end{matrix},\ -\frac{x^2t^2}{4}\right)dx \qquad (3\cdot1)$$

बशर्ते $f(x)$ तथा $x^{\nu-1/2}\,g(x)$ सतत हों तथा $(0,\infty)$, $R(\beta)\geqslant0$ में परम समाकलनीय हों।

4. अनुप्रयोग : *(a)*

माना कि $A\sqrt{(x)}\ G^{q+4,q}_{r+2,r+4}\left(\frac{x^2}{4}\middle|\begin{matrix}-b_1,-b_2,\ldots,-br,\ \nu/2-\lambda-k,\ -\lambda-m+\nu/2-\alpha+\frac{1}{4}\\ \nu/2-\lambda\pm m,-\lambda-m+\nu/2+\frac{1}{4}\pm\frac{1}{4},\ b_1,b_2\ldots,br\end{matrix}\right),$

$R_\nu(k+\frac{1}{2},\lambda,m);\ 2q+1>r>q$ के तुल्य है।

$$\therefore\quad g(P)=AP^{2\lambda+2m-\nu+1}\ G^{q+4,q}_{r+2,r+4}\left(\frac{P^2}{4}\middle|\begin{matrix}-b_1,-b_2,\ldots,-br,\ \nu/2-\lambda-k-m+\nu/2-\alpha+\frac{1}{4}\\ \nu/2-\lambda\pm m,\ -\lambda-m+\nu/2+\frac{1}{4}\pm\frac{1}{4},\ b_1,b_2,\ldots,br\end{matrix}\right)$$

$$\doteq\frac{At^{\nu-2\lambda-2m+1}}{\sqrt{(\pi)}2^{\nu/2-\lambda-m+1/2}}$$

$$G^{q+2,q}_{r+2,r+2}\left(\frac{2}{t^2}\middle|\begin{matrix}-b_1,-b_2,\ldots,-br,\nu/2-\lambda-k,-\lambda,\ -\lambda-m+\nu/2-\alpha+\frac{1}{4}\\ \nu/2-\lambda\pm m,\ b_1,b_2,\ldots,br\end{matrix}\right)$$

अतः (2.1) से

$$P^{\nu-2\lambda-2m-\beta}\,G^{q+4,q}_{r+2,r+4}\left(\frac{P^2}{4}\middle|\begin{matrix}-b_1,b_2,\ldots,-br,\ \nu/2-\lambda-k,\ -\lambda-m+\nu/2-\alpha+\frac{1}{4}\\ \nu/2-\lambda\pm m,\ -\lambda-m+\nu/2+\frac{1}{4}\pm\frac{1}{4},\ b_1,b_2,\ldots,br\end{matrix}\right)$$

$$\doteq \frac{2^{\nu/2-\lambda-m-\beta+1/2}}{\sqrt{(\pi)}} \frac{\Gamma(\nu-2\lambda+\frac{3}{2})\Gamma(\nu-2\lambda-2m+\frac{3}{2})\Gamma(m-k-\frac{1}{2})t^{\beta+1}}{\Gamma(\beta/2+1)\Gamma\left(\frac{\beta+3}{2}\right)\Gamma(\nu-2\lambda-m-k+\frac{3}{2})\Gamma(2m-\frac{1}{2})}$$

$$\chi\int_0^\alpha x^{\nu-2\lambda-2m}\, G^{q+2,q}_{r+2,\, r+2}\left(\frac{2}{x^2}\middle|\begin{matrix}-b_1,\, -b_2,\, \ldots,\, -br,\, \nu/2-\lambda-k,\, -\lambda-m+\nu/2-\alpha+\frac{1}{4}\\ \nu/2-\lambda\pm m,\, b_1,\, b_2,\, \ldots,\, br\end{matrix}\right)$$

$$.\; 3F_4\left(\begin{matrix}\nu-2\lambda+\frac{3}{2},\, \nu-2\lambda-2m+\frac{3}{2},\, \frac{3}{2}-2m;\\ \beta/2+1, \frac{\beta+3}{2},\, \nu-2\lambda-2m-k+\frac{3}{2},\, \frac{3}{2}-m+k;\end{matrix}\quad -\frac{x^2t^2}{4}\right)dx,$$

$R(\beta+2)>0 \quad R(\nu-2\lambda)>\frac{1}{2}, \quad R(m)>\frac{1}{2}, \quad 2q+1>\gamma>q.$

विशेष रूप से, यदि $\beta=2v-4\lambda-4m-1$, तो

$$\int_0^\infty x^{\nu-2\lambda-2m} G^{q+2,\, q}_{r+2,r+2}\left(\frac{2}{x^2}\middle|\begin{matrix}-b_1,\, -b_2,\, \ldots,\, -br,\, \nu/2-\lambda-k,\, -\lambda-m+\nu|2-\alpha+\frac{1}{4}\\ \nu/2-\lambda\pm m,\, b_1,\, b_2,\, \ldots,\, br\end{matrix}\right)$$

$$.\; 3F_4\left(\begin{matrix}\nu-2\lambda+\frac{3}{2},\, \nu-2\lambda-2m+\frac{3}{2},\, \frac{3}{2}-2m;\\ \beta/2+1,\, \frac{\beta+3}{2},\, \nu-2\lambda-m-k+\frac{3}{2},\, \frac{3}{2}-m+k;\end{matrix}\quad -\frac{x^2t^2}{4}\right)dx$$

$$=2^{2\lambda+2m-\nu+1}\frac{\Gamma\left(\frac{\beta+2}{2}\right)\Gamma\left(\frac{\beta+3}{2}\right)\Gamma(\nu-2\lambda-m-k+\frac{3}{2})\Gamma(2m-\frac{1}{2})}{\Gamma(\nu-2\lambda+\frac{3}{2})\Gamma(\nu-2\lambda-2m+\frac{3}{2})\Gamma(m-k-\frac{1}{2})}\, t^{2\lambda+2m-\nu-1}$$

$$.\; G^{q+2,\, q}_{r+2,\, r+2}\left(\frac{2}{t^2}\middle|\begin{matrix}-b_1,\, b_2,\, \ldots,\, -br,\, \nu/2-\lambda-k,\, -\lambda-m+\nu/2-\alpha+\frac{1}{4}\\ \nu/2-\lambda\pm m,\, b_1,\, b_2,\, \ldots,\, br\end{matrix}\right), \qquad (4{\cdot}2)$$

$R(\beta+2)>0, \quad R(\nu-2\lambda)>\frac{1}{2}, \quad R(m)>\frac{1}{2}, \quad R(m-k+\frac{1}{2})>0, \quad 2q+1>r>q.$

(*b*) माना कि $\qquad x^{\nu+1/2}(x^2+1)^{(\nu+1/4)}\, k_{\nu+1/2}(\sqrt{x^2+1})=R_\nu$

$$\therefore \qquad g(P)=\frac{P}{(P^2+1)^{\nu+1/4}}\, k_{\nu+1/2}\, (\sqrt{(P^2+1)}) \doteq \begin{cases}0 \text{ यदि } 0<t<1\\ \sqrt{(\pi/2)}(t^2-1)^{\nu/4}\, \mathcal{J}_{\nu/2}(\sqrt{(t^2-1)}), \text{ यदि } t>1\end{cases}$$

अतः (3·1) से, हमें

$$\frac{P^{2\nu-\beta+2}}{(P^2+1)^{\nu+1/4}}\, k_{\nu+1/2}(\sqrt{(P^2+1)}) \doteq \frac{2^{\nu-\beta-1/2}\sqrt{(\pi)}\Gamma(\nu+\frac{3}{2})t^{\lambda+1}}{\Gamma\left(\frac{\beta}{2+1}\right)\Gamma\left(\frac{\beta+3}{2}\right)}$$

$$\int_0^\infty x(^2-1)^{\nu/4}\, \mathcal{J}_{\nu/2}(\sqrt{(x^2-1)}\,{}_1F_2\left(\begin{matrix}\nu+\frac{3}{2};\\ \beta/2+1,\, \frac{\beta+3}{2}\end{matrix}\, -\frac{x^2t^2}{4}\right)dx$$

$R(\nu)>-1;\ R(\lambda)>-2,\ R\left(\lambda-\frac{3\nu}{2}\right)>1$ प्राप्त होगा ।

विशेषतया यदि $\lambda=2\nu+1$ तो

$$\int_0^\infty \sqrt{(xt)}\, \mathcal{J}_{\nu+1}(xt) \frac{(x^2-1)^{\nu/4}}{x^{\nu+1/2}} \mathcal{J}_{\nu/2}(\sqrt{(x^2-1)})dx$$

$$=\frac{(t^2-1)^{\nu/4}}{t^{\nu+1/2}} \mathcal{J}_{\nu/2}(\sqrt{(t^2-1)}),\ t>1,\ R(\nu)>-2.$$

(c) इसी प्रकार $x^{\nu+1/2}\, e^{x^2/4}\, D_{-2\nu-3}(x)$ को R_ν मानने पर(3·1) :

$$P^{2\nu-\lambda+2}\, e^{P^2/4}\, D_{-2\nu-3}(P) \doteq \frac{2^{2\nu-\lambda+1}\Gamma(\nu+2)\Gamma(\nu+\frac{3}{2})}{\Gamma(2\nu+3)\Gamma(\lambda/2+1)\Gamma(\lambda+3/2)} \cdot {}_2F_2\left(\begin{matrix}\nu+\frac{3}{2},\ \nu+2; \\ \lambda/2+1,\ \frac{\lambda+3}{2}\end{matrix} -\frac{t^2}{2}\right)$$

$$R(\lambda)>-2.$$

निर्देश

1. एर्डेल्यी, ए० । Tables of Integral Transforms, **भाग** I तथा II, **बेटमैन प्रोजेक्ट,** 1954.
2. सिंह, एस० पी० । **गणित,** 1964, **15**, 9-18.
3. डहिया, आर० एस० । Mitlungen. Bulletin de l' Association des Actuaires Suisses, 1964, **64,** 175-181.
4. वही । Mathematische Nachrichten, 1965, **30,** (516), 319-326.

Vijnana Parishad Anusandhan Patrika
Vol. 15, No. 3, July, 1972, Pages 171-176

H-फलन तथा द्विगुण हाइपरज्यामितीय फलन के गुणनफल वाले कतिपय समाकल

एफ० सिंह
गणित विभाग, राजकीय इंजीनियरिंग कालज, रीवाँ

[प्राप्त—अप्रैल 23, 1970]

सारांश

प्रस्तुत प्रपत्र का उद्देश्य कुछ ऐसे समाकलों का मान निकालना है जिनमें H-फलन तथा द्विगुण हाइपरज्यामितीय फलन के गुणनफल सन्निहित हों तथा उनकी अनेक विशिष्ट दशाओं की व्याख्या करना है।

Abstract

Some integrals involving the product of H-function and doule hypergeometric function. *By* F. Singh, Department of Mathematics, Governmen Engineering College, Rewa.

The object of this paper is to evaluate some integrals involving the product of H-function and double hyper-geometric function and their numerous particular cases have been discussed.

1. विषय प्रवेश : प्रस्तुत शोध पत्र में हाल ही में श्रीवास्तव[1] द्वारा प्राप्त प्रसार की सहायता से कतिपय अनन्त समाकलों का मान निकाला गया है जिनमें H-फलन तथा द्विगुण हाइपरज्यामितीय फलन के गुणनफल निहित हैं। चूंकि H-फलन हाइपरज्यामितीय फलन का सर्वाधिक व्यापकीकृत रूप है और इसमें विशिष्ट दशाओं के रूप में अनेक सुप्रसिद्ध वैश्लेषिक फलन तथा अत्यन्त सामान्य प्रकृति की सममितीय फूरियर अष्टियों के एक महत्वपूर्ण वर्ग सम्मिलित हैं तथा यह द्विगुण हाइपरज्यामितीय फलन ऐपल के फलन, सार्वीकृत हाइपरज्यामितीय फलन तथा दो सार्वीकृत हाइपरज्यामितीय फलनों के गुणनफल में समानीत हो सकता है अतः यहाँ जिन समाकलों की विवेचना की जावेगी वे अत्यन्त सामान्य फल हैं और इनसे अनेक रोचक तथा नवीन विशिष्ट दशायें प्राप्त होती हैं।

फाक्स [2. p. 408] द्वारा प्रवर्तित फलन को प्रस्तुत करके निम्न प्रकार से पारिभाषित किया जावेगा :

$$H_{p,q}^{k,l}\left[x \left| \begin{matrix} \{(a_p, e_p)\} \\ \{(b_q', f_q)\} \end{matrix} \right.\right] = H_{p,q}^{k,l}\left[x \left| \begin{matrix} (a_1, e_1,), \ldots, (a_p, e_p) \\ (b_1, f_1), \ldots, (b_q; f_q) \end{matrix} \right.\right]$$

$$=\frac{1}{2\pi i}\int_L \frac{\prod_{j=1}^{k}\Gamma(b_j-f_jS)\prod_{j=1}^{l}\Gamma(1-a_j+e_jS)}{\prod_{j=k+1}^{q}\Gamma(1-b_j+f_jS)\prod_{j=l+1}^{p}\Gamma(a_j-e_jS)}\, x^S\, dS, \tag{1·1}$$

जहाँ x शून्य के बरावर नहीं है और रिक्त गुणनफल को इकाई के रूप में माना जाता है; p, q, k तथा l पूर्णांक हैं जिनसे $1\leqslant k\leqslant q,\ o\leqslant l\leqslant p$ की तुष्टि होती है, $e_i(i=1, 2, \ldots, p), f_j(j=1, 2, \ldots, q)$ धनात्मक संख्याएँ हैं और $a_i(i=1, 2, \ldots, p), b_j(j=1, 2, \ldots, q)$ सम्मिश्र संख्याएँ हैं। L समाकलन पथ है जो समाकल्य के पोलों के वर्द्धमान एवं ह्रासमान अनुक्रम को पृथक करता है। H-फलन सम्बन्धी इन कल्पनाओं का पूरे प्रपत्र में पालन किया जावेगा।

ब्राक्समा [3, p. 279, (6·5) तथा p. 246 (2 16)] ने H-फलन के आचरण को

$$H_{p,q}^{k,l}\left[x\left|\begin{matrix}\{(a_p, e_p)\}\\ \{(b_q, f_q)\}\end{matrix}\right.\right]=0(|x|^{\alpha})\ \text{यदि } x,\ \text{लघु हो}$$

के रूप में दिया है जहाँ $\sum_{j=1}^{p} e_j+\sum_{j=1}^{q} f_j\leqslant 0$ तथा $\alpha=min\ R\left(\frac{b_j}{f_j}\right)\ (j=1, 2, \ldots, b)$;

तथा $$H_{p,q}^{k,l}\left[x\left|\begin{matrix}\{(a_p, e_p)\}\\ (\{b_q, f_q)\}\end{matrix}\right.\right]=0(|x|^{\beta})\ \text{यदि } x\ \text{दीर्घ हो}$$

जहाँ $$\sum_{j=1}^{p} e_j-\sum_{j=1}^{q} f_j<0,\ \beta=max\ R\left(\frac{a_j-1}{e_j}\right)\ (j=1, 2, \ldots, l);$$

$$\sum_{j=1}^{l} e_j-\sum_{j=l+1}^{p} e_j+\sum_{j=1}^{k} f_j-\sum_{j=k+1}^{q} f_j\equiv M>0\ \text{तथा } |arg\ x|<\tfrac{1}{2}\pi M.$$

प्रस्तुत शोध के लिए श्रीवास्तव [1 p. 426, (1·2)] के निम्नांकित फल की आवश्यकता होगी :

$$z^{\lambda}e^{-z}F\left[\begin{matrix}(a), (a') : (c); (c');\\ (b), (b') : (d); (d');\end{matrix}\ 2xz, 2yz\right]=\frac{2^{\lambda}\Gamma(\lambda)}{\Gamma(2\lambda)}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{(-1)^n(\lambda+n)\Gamma(2\lambda+n)}{(n)!}I_{\lambda+n}(z)$$
$$\times F\left[\begin{matrix}-n,\ 2\lambda+n,\ (a), (a') : (c); (c'):\\ \lambda+\frac{1}{2}, (b), (b') : (d); (d');\end{matrix}\ x, y\right], \tag{1·2}$$

जहाँ $A+A'+C\leqslant B+B'+D,\ A+A'+C'\leqslant B+B'+D'$ तथा λ के समस्त सम्भव मानों के लिए जिसमें शून्य तथा ऋणात्मक संख्याएँ अपवाद स्वरूप हैं। (a) द्वारा A प्राचलों का अनुक्रम $a_1, a_2, \ldots, a_A$ दर्शित होता है और इस कल्पना का पूरे शोधपत्र में पालन किया जावेगा। द्विगुण हाइपरज्यामितीय फलन

के लिये जो संकेत है यह बर्चनाल तथा चाण्डी [4, p. 112] के अनुसार है क्योंकि इससे पूर्व कैम्पे द फेरी द्वारा प्रचारित [5, p. 150] संकेत से अधिक संक्षिप्तता आती है ।

2. यहाँ पर जिन समाकलों को सत्यापित करना है, वे हैं;

$$\int_0^\infty z^{\rho+\lambda-1}e^{-2z}\, F\left[\begin{matrix}(a), (a') : (c); (c');\\ (b), (b') : (d): (d');\end{matrix}\, 2xz,\ 2yz\right] H_{p,q}^{k,l}\left[\beta z^m \left| \begin{matrix}\{(a_p, u_p)\}\\ \{(\beta_q, v_q)\}\end{matrix}\right.\right] dz$$

$$=\frac{2^{\lambda-\rho}\Gamma(\lambda)}{\Gamma(2\lambda)\sqrt{\pi}}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{(-1)^n(\lambda+n)\Gamma(2\lambda+n)}{(n)!}\, F\left[\begin{matrix}-n,\ 2\lambda+n,\ (a),\ (a') : (c); (c');\\ \lambda+\frac{1}{2},\ (b),\ (b') : (d); (d');\end{matrix}\ x, y\right]$$

$$\times H_{p+2,q+1}^{k+1,l+1}\left[\beta_2^{-m}\left|\begin{matrix}(1-n-\lambda-\rho,\ m),\ \{(a_p, u_p)\},\ (1+n+\lambda-\rho,\ m)\\ (\frac{1}{2}-\rho,\ m),\ \{(\beta_q, v_q)\}\end{matrix}\right.\right], \tag{2·1}$$

जहाँ $A+A'+C\leqslant B+B'+D,\ A+A'+C'\leqslant B+B'+D',\ R\left(\rho+\lambda+\frac{m\beta_j}{v_j}\right)>0(j=1, \ldots, k),$

$\sum_{j=1}^{p} u_j-\sum_{j=1}^{q} v_j\equiv T\leqslant 0,\ \sum_{j=1}^{l} u_j-\sum_{j=l+1}^{p} u_j+\sum_{j=1}^{k} v_j-\sum_{j=k+1}^{q} v_j\equiv M>0$ तथा $|arg\, \beta|<\frac{1}{2}\pi M.$

तथा
$$\int_0^\infty z^{\rho+\lambda-1}e^{-z}k_1(z)\, F\left[\begin{matrix}(a), (a') : (c); (c');\\ (b), (b') : (d); (d');\end{matrix}\, 2xz,\ 2yz\right] H_{p,q}^{k,l}\left[\beta z^{2m}\left|\begin{matrix}\{(a_p, \mu_p)\}\\ \{(\beta_q, v_q)\}\end{matrix}\right.\right] dz$$

$$=\frac{\rho+\lambda-2\,\Gamma(\lambda)}{\Gamma(2\lambda)}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{(-1)^n(\lambda+n)\Gamma(2\lambda+n)}{(n)!}\, F\left[\begin{matrix}-n,\ 2\lambda+n,\ (a),\ (a') : (c); (c');\\ \lambda+\frac{1}{2},\ (b),\ (b') : (d); (d');\end{matrix}\ x, y\right].$$

$$\times H_{p+4,q+1}^{k+1,l+2}\left[\beta_2^{2m}\left|\begin{matrix}(1-\frac{1}{2}n-\frac{1}{2}\lambda-\frac{1}{2}\rho\pm\frac{1}{2}v,\ m),\ \{(a_p, u_p)\},\ (1+\frac{1}{2}n+\frac{1}{2}\lambda-\frac{1}{2}\rho\pm\frac{1}{2}v,\ m)\\ (1-\rho,\ 2m),\ \{\beta_q, v_q)\}\end{matrix}\right.\right], \tag{2·2}$$

जहाँ $(a\pm b, m)$ द्वारा $(a+b, m), (a-b, m)$ को अंकित किया जाता है बशर्ते $A+A'+C\leqslant B+B'+D,$ $A+A'+C'\leqslant B+B'+D',$

$R\left(\rho+\lambda\pm v+\frac{2m\beta_j}{v_j}\right)>0(j=1, \ldots, k),\ r\leqslant 0,\ M>0$ तथा $|arg\, \beta|<\frac{1}{2}\pi M.$

उपपत्ति : (2·1) को सिद्ध करने के लिए प्रसार (1·2) को लेकर दोनों ओर $f(z)$ से गुणा करें और 0 से ∞ सीमाओं के मध्य z के प्रति समाकलित करते हुये संकलन तथा समाकलन के क्रम में विनिमय कर लें तो

$$\int_0^\infty z^\lambda e^{-z} F\left[\begin{matrix}(a), (a') : (c); (c');\\ (b), (b') : (d); (d');\end{matrix} 2xz, 2yz\right] f(z)\, dz = \frac{2^\lambda \Gamma(\lambda)}{\Gamma(2\lambda)} \sum_{n=0}^\infty \frac{(-1)^n(\lambda+n)\Gamma(2\lambda+n)}{(n)!}$$

$$\times F\left[\begin{matrix}-n, 2\lambda+n, (a), (a') : (c); (c');\\ \lambda+\frac{1}{2}, (b), (b') : (d); (d');\end{matrix} x, y\right] \int_0^\infty I_{n+\lambda}(z) f(z)\, dz, \qquad (2\cdot3)$$

यदि $\quad A+A'+c \leqslant B+B'+D,\ A+A'+c' \leqslant B+B'+D',\ R(\lambda+\eta+1)>0$

जहाँ $f(z)=0\,(|z|^\eta)$ यदि z लघु हो।

समाकलन तथा संकलन के क्रम में परिवर्तन वैध है [6, p. 500] क्योंकि

(i) श्रेणी

$$\sum_{n=0}^\infty \frac{(-1)^n(\lambda+n)\Gamma(2\lambda+n)}{(n)!} I_{\lambda+n}(z)\, F\left[\begin{matrix}-n, 2\lambda+n, (a), (a') : (c); (c');\\ \lambda+\frac{1}{2}, (b), (b') : (d); (d');\end{matrix} x, y\right]$$

संतत अभिसारी $0 \leqslant z \leqslant N$, जहाँ N काल्पनिक है।

(ii) $f(z)$ z का संतत फलन है जिसमें z के मान $z \geqslant z_0 > 0$;

(iii) कथित प्रतिबन्धों के अन्तर्गत (2·3) के बाईं ओर का समाकल परम अभिसारी होता है।

अब (2·3) में

$$f(z) = z^{\rho-1} e^{-z} H_{p,q}^{k,l}\left[\beta z^m \,\middle|\, \begin{matrix}\{(\alpha_p, \mu_p)\}\\ \{(\beta_q, \nu_q)\}\end{matrix}\right]$$

रखने पर, दाहिनी ओर H फलन को (1·1) में दिये हुये समतुल्य कंटूर समाकल से प्रतिस्थापित करने पर, समाकलनों के क्रम को बदलने पर जो कि समाकलों के परम अभिसरण के कारण वैध है, [7. p. 320 (22)] की सहायता से आन्तरिक समाकल का मान निकालते हुये तथा (1·1) की सहायता से इसकी व्याख्या करते हुये हमें (2·1) की प्राप्ति होती है।

यदि हम

$$f(z) = z^{\rho-1} K_\nu(z)\, H_{p,q}^{k,l}\left[\beta z^{2m} \,\middle|\, \begin{matrix}\{(\alpha_p, \mu_p)\}\\ \{(\beta_q, \nu_q)\}\end{matrix}\right],$$

लें तथा ऊपर दी गई विधि से आगे बढ़ें तो फल [7, p. 333, (43)] के द्वारा हमें (2·2) की प्राप्ति होगी।

3. विशिष्ट दशायें : $a=b$ तथा $a'=b'$ मानने पर बाईं ओर का द्विगुण हाइपरज्यामितीय फलन दो सार्वीकृत हाइपरज्यामितीय फलनों के गुणनफलों में खण्डित हो जाता है और (2·1) से हमें निम्नांकित की प्राप्ति होती है :

$$\int^{\infty} z^{\rho+\lambda-1}e^{-2z}\, {}_{C}F_{D}\left[\begin{matrix}(c);\\(d);\end{matrix}\,2xz\right]\, {}_{C'}F_{D'}\left[\begin{matrix}(c');\\(d');\end{matrix}\,2yz\right]\, H_{p,q}^{k,l}\left[\beta z^{m}\,\middle|\,\begin{matrix}\{(a_p,\mu_p)\}\\\{(\beta_q,\nu_q)\}\end{matrix}\right]dz$$

$$=\frac{2^{\lambda-\rho}\Gamma(\lambda)}{\Gamma(2\lambda)\sqrt{\pi}}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{(-1)^{n}(\lambda+n)\Gamma(2\lambda+n)}{(n)!}\,F\left[\begin{matrix}-n,\,2\lambda+n:(c);\,(c');\\\lambda+\frac{1}{2}:(d);\,(d');\end{matrix}\;x,y\right]$$

$$\times H_{p+2,\,q+1}^{k+1,\,l+1}\left[\beta 2^{-m}\,\middle|\,\begin{matrix}(1-n-\lambda-\rho,\,m),\,\{(a_p,\mu_p)\},\,(1+n+\lambda-\rho,\,m)\\(\frac{1}{2}-\rho,\,m),\,\{(\beta_q,\nu_q)\}\end{matrix}\right],\qquad(3\cdot1)$$

सूत्र (3·1) की वैधता उन्हीं प्रतिबन्धों के अन्तर्गत (यदि $A=B$ तथा $A'=B'$) है जो कि (2·1) में दिए हुये हैं।

दूसरी ओर चूँकि

$$F\left[\begin{matrix}(a),\,(a'):(c);\,(c');\\(b),\,(b'):(d);\,(d');\end{matrix}\;x,y\right]=A+A'+C\,F_{B+B'+D}\left[\begin{matrix}(a),\,(a'),\,(c);\\(b),\,(b'),\,(d);\end{matrix}\;x\right]\text{ यदि } y=0;$$

(2·1) की विशिष्ट दशा $A=A'=B=B'=0$ से हमें बहुत ही उत्तम परिणाम

$$\int_{0}^{\infty} z^{\rho+\lambda-1}e^{-2z}\, {}_{C}F_{D}\left[\begin{matrix}(c);\\(d);\end{matrix}\,2xz\right]\, H_{p,q}^{k,l}\left[\beta z^{m}\,\middle|\,\begin{matrix}\{(a_p,u_p)\}\\\{(\beta_q,v_q)\}\end{matrix}\right]dz$$

$$=\frac{2^{\lambda-\rho}\Gamma(\lambda)}{\Gamma(2\lambda)\sqrt{\pi}}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{(-1)^{n}(\lambda+n)\Gamma(2\lambda+n)}{(n)!}\,{}_{C+2}F_{D+1}\left[\begin{matrix}-n,\,2\lambda+n,\,(c);\\\lambda+\frac{1}{2},\,(d);\end{matrix}\;x\right]$$

$$\times H_{p+2,\,q+1}^{k+1,\,l+1}\left[\beta 2^{-m}\,\middle|\,\begin{matrix}(1-n-\lambda-\rho,\,m),\,\{(a_p,\mu_p)\},\,(1+n+\lambda-\rho,\,m)\\(\frac{1}{2}-\rho,\,m),\,\{(\beta_q,\nu_q)\}\end{matrix}\right],\qquad(3\cdot2)$$

प्राप्त होता है जो (2·1) के ही समान प्रतिबन्धों के अन्तर्गत $A=A'=B=B'=C'=D'=0$ वैध है।

पुनश्च, यदि $C=D=1$, $c_1=\frac{1}{2}+\lambda$, $d_1=2\lambda+1$, $x=1$, ${}_1F_1$ को प्रथम प्रकार का बेसेल फलन $I_\lambda(z)$, कहें और ${}_2F_1$ का मान दाईं ओर गॉस के प्रमेय [8 p. 49] द्वारा निकालें तो ध्यानपूर्वक परीक्षा करने पर पता चलेगा कि

$$\int_{0}^{\infty} z^{\rho-1}e^{-z}\,I_{\lambda}(z)\, H_{p,q}^{k,l}\left[\beta z^{m}\,\middle|\,\begin{matrix}\{(a_p,u_p)\}\\\{(\beta_q,v_q)\}\end{matrix}\right]dz$$

$$=\frac{1}{2^{\rho}\sqrt{\pi}}\,H_{p+2,\,q+1}^{k+1,\,l+1}\left[\beta 2^{-m}\,\middle|\,\begin{matrix}(1-\lambda-\rho,\,m),\,\{(a_p,u_p)\},\,(1+\lambda-\rho,\,m)\\(\frac{1}{2}-\rho,\,m),\,\{(\beta_q,v_q)\}\end{matrix}\right],\qquad(3\cdot3)$$

यदि $R\left(\rho+\lambda+\frac{m\beta_j}{v_j}\right)>0\,(j=1,\ldots,k)$, $R\left\{\rho+\frac{m(a_j-1)}{u_j}\right\}<\frac{1}{2}(j=1,\ldots,l)$, $T<0$, $M>0$ तथा $|arg\,\beta|<\frac{1}{2}\pi M$.

इसी प्रकार फल (2·2) हाल ही में सिंह [9, p. 729, (12)] द्वारा प्राप्त ज्ञात फल है।

यहाँ यह कह देना रोचक होगा कि समाकल (3·1) तथा (3·2) से समाकल्य में बाईं ओर पाये जाने वाले कुछ अथवा सभी फलनों को बदलने से विशेष रूप से [8, p. 105, p. 106] फलों के प्रकाश में कतिपय महत्वपूर्ण फल प्राप्त होते हैं :

$$ {}_2F_3\left[\begin{matrix}\frac{1}{2}a+\frac{1}{2}b,\ \frac{1}{2}a+\frac{1}{2}b-\frac{1}{2};\\ a,\ b,\ a+b-1;\end{matrix}\ 4x\right]={}_0F_1\left[\begin{matrix}-;\\ b;\end{matrix}\ x\right]{}_0F_1\left[\begin{matrix}-;\\ a;\end{matrix}\ x\right] $$

तथा
$$ {}_2F_3\left[\begin{matrix}a,\ b-a;\\ b,\ \frac{1}{2}b,\ \frac{1}{2}+\frac{1}{2}b;\end{matrix}\ \frac{1}{4}x^2\right]={}_1F_1\left[\begin{matrix}a;\\ b;\end{matrix}\ x\right]{}_1F_1\left[\begin{matrix}a;\\ b;\end{matrix}\ -x\right]; $$

क्योंकि उपर्युक्त प्राचलों के चुनाव से ${}_0F_1$ को बेसेल फलन में बदला जा सकता है और साथ ही कमर्स के द्वितीय प्रमेय के उपयोग से इसे ${}_1F_1$ में रूपान्तरित किया जा सकता है [8, p. 126] फिर ${}_1F_1$ को व्हिटेकर फलन $M_{k,m}(x)$, वेबर के परावलयी सिलिंडर फलन $D_n(x)$, प्रथम प्रकार के बेसेल फलन $I_v(x)$, सार्वीकृत लागेर बहुपदी $L_n^{(\alpha)}(x)$ तथा हर्माइट बहुपदी $H_n(x)$ में लाया जा सकता है।

निर्देश

1. श्रीवास्तव, एच० एम०। प्रोसी० कैम्ब्रि० फिला० सोसा०, 1967, **63**, 425-429.
2. फाक्स, सी०। ट्रांजै० अमे० मैथ० सोसा०, 1961, **98**, 395-429.
3. ब्राक्समा, बी० एल० जे०। काम्पोस० मैथ०, 1963, **15**, 239-341.
4. बर्चनाल, जे० एल० तथा चाण्डी, टी० वाई०। क्वार्ट० जर्न० मैथ०, आक्सफोर्ड सिरीज, 1941, **12**, 112-128.
5. ऐपपेल, जी० तथा कैम्प द फेरी। Fonctions hypergeometrique et hyper spherique Polynomes. गाथियर विलर्स पेरिस, 1926.
6. ब्रामविच, टी० जे० आई० ए०। An Introduction to the Theory of Infinite series, 1965.
7. बेटमैन प्रोजेक्ट। Tables of Integral transforms, मैकग्राहिल, 1954, खण्ड I.
8. रेनविले, ई० डी०। Special functions, 1965.
9. सिंह, एफ०। प्रोसी० कैम्ब्रि० फिला० सोसा०, 1969, **65**, 725-730.

Vijnana Parishad Anusandhan Patrika
Vol. 15, No. 3, July, 1972, Pages 177-180

पिरिडीन ऐसीटिक अम्ल के बफ़र द्वारा Fe (III), Al (III), Ni (II), Co (II) तथा Mo (VI) के मिश्रण का पत्र-वैद्युत-कण-संचलन पृथक्करण

पुरुषोत्तम भट्ट चक्रवर्ती* तथा सुशील कुमार गुप्त

रसायन-विभाग, होल्कर विज्ञान महाविद्यालय, इन्दौर

[प्राप्त—नवम्बर 20, 1971]

सारांश

पिरिडीन तथा ऐसीटिक अम्ल के 6·5 पी-एच वाले बफ़र को विद्युत् अपघट्य के रूप में तथा ·718 वोल्ट/मिमी० वोल्टता-पात का उपयोग करते हुये Fe(III), Al(III), Ni(II), Co(II) तथा Mo(VI) के मिश्रण का पूर्ण पृथक्करण अतिव्यापन के बिना तथा पट्टों के न्यूनतम-विस्तरण के द्वारा सफलतापूर्वक किया गया। प्रस्तुत अध्ययन में LKB (स्विटजरलैंड) का 3276 माडेल-क्षैतिज पत्र वैद्युत-कण-संचलन टैंक उपयोग में लाया गया। यद्यपि स्पष्ट पृथक्करण आधे घंटे में ही होने लगता है, किन्तु अनुकूलतम परिणाम दो घंटे की अवधि में मिलते हैं।

Abstract

A complete paper-electrophoretic separation of a mixture of Fe (III), Al (III), Ni (II), Co (II) and Mo (VI) using pyridine-acetic acid buffer. *By* P.B. Chakrawarti and S.K. Gupta, Chemistry Dept., Holkar Science College, Indore.

A complete separation of a mixture of Fe (III), Al (III), Ni (II), Co (II) and Mo (VI), without overlapping and minimum spreading of bands, has been affected using acetic acid and pyridine buffer of 6·5 p_H as an electrolyte and a voltage drop of 0·718 volts/mm. The apparatus employed is the simple LKB (Switzerland) 3276 model electrophoresis tank. Although a clear separation is perceptible in half an hour, optimum results are obtained when the run is made for a duration of 2 hours.

Fe (III), Al (III), Ni (II), Co (II) तथा Mo (VI) का पृथक्करण आयन-विनिमय क्रोमैटोग्रैफीय विधियों द्वारा भी काफी कठिन होता है। इन तत्वों का पृथक्करण उच्च-ताप प्रतिरोधी तथा संक्षारण-प्रतिरोधी गुणों वाली विशेष प्रकार की उच्च-सामर्थ्य मिश्रधातुओं के संघटन की दृष्टि से बहुत महत्वपूर्ण है। सुपर-सॉनिक जेट, गाइडेड-मिसाइल, रॉकेट आदि के निर्माण में आने वाली मिश्रधातुओं के

* **वर्तमान पता :** रसायन विभाग, मोती लाल विज्ञान महाविद्यालय, भोपाल

रचक इन तथा अन्य धातुओं के आयन-विनिमयी पृथक्करणों की सूचना कार्ले माइकेलिस तथा सहयोगियों[1,2] ने दी है ।

ऐसीटिक अम्ल तथा पिरिडीन के 6·5 पी-एच वाले बफ़र का उपयोग करते हुए क्षैतिज-पत्र वैद्युत-कण-संचालन द्वारा मिश्रण में से इन धातुओं के पृथक्करण के लिये यहाँ वर्णित विधि सरल होते हुए भी एक अत्यन्त प्रभावी विधि है ।

प्रयोगात्मक

उपकरण तथा अभिकर्मक : प्रस्तुत कार्य में LKB (स्विटजरलैंड) का 3276 मॉडेल क्षैतिज पत्र वैद्युत्-कण संचलन-टैंक तथा इसके साथ का विद्युत्-संभरण उपयोग में लाये गये ।

श्लेशर तथा शुल 2043 मार्का, 410 मिमी० × 40 मिमी० आकार की, एक-सार फिल्टर-पत्र पट्टियां सम्पूर्ण अध्ययन में उपयोग में लायी गयीं ।

उपयोग में लाया गया बफ़र, $0 \cdot 1M$ ऐसीटिक अम्ल में, वांच्छित (6·5) पी-एच प्राप्त करने के लिए, आवश्यक मात्रा में पिरिडीन मिला कर बनाया गया ।

लोह, ऐलुमिनियम, कोबाल्ट तथा निकेल के क्लोराइड उपयोग में लाये गये । मॉलिब्डनम के लिये MoO_3 (ई० मर्क) उपयोग में लाया गया । उपयोग में लाए गए सभी पदार्थ वैश्लेषिक कोटि के थे तथा उनके $0 \cdot 1M$ विलयन बनाए गये ।

विधि : कागज की पट्टियों को विद्युत्-अपघट्य विलयन में भिगोने के बाद विद्युत् अपघट्य की अधिक मात्रा को गर जाने दिया गया । कैसेट के अन्दर, एक समय में, चार आर्द्र पट्टियां रखी गयीं । प्रत्येक इलेक्ट्रोड-कक्ष में 650 मिली० बफ़र विलयन भरा गया तथा प्रत्येक विद्युत्-अपघटनी पात्र में पट्टियां, बफ़र विलयन में 1 सेमी० डूबी हुई रखी गई ।

कैसेट को सील-बंद करने के बाद, साम्यावस्था स्थापित होने के लिये 15 मिनिट का समय दिया गया । पट्टियों पर प्रतिदर्श-विलयन ऐप्लीकेटर की सहायता से लगाये गये । विभिन्न धातुओं के विलयनों को बराबर मात्रा में मिलाकर बनाए गये मिश्रण से 5 मालि० विलयन पट्टियों पर खींची गयी प्रारम्भिक रेखा पर लगाए गये । इसके बाद कैसेट पुनः सील-बंद कर दिया गया तथा साथ ही विद्युत्-धारा का स्विच खोल दिया गया ।

प्रयोग के अंत में पट्टियाँ उपकरण से बाहर निकालकर, कमरे के ताप पर सुखायी गयीं । धातुओं के विभिन्न पट्टों की पहचान के लिये पराबैंगनी-प्रकाश एवं अन्य फुहार अभिकर्मकों का उपयोग किया गया ।

विवेचना

50, 100, 150, 280 तथा 310 वोल्टों पर, 2 घंटे की अवधि में, विभिन्न धातुओं की गतिशीलता सारणी 1 तथा 2 में दी गयी है । दूरियों की माप प्रारम्भ-रेखा से पट्टों के मध्य-विन्दु तक की

गई । प्रस्तुत अध्ययन $30 \pm 2°$ ताप पर किया गया । मिश्रण अवस्था के अतिरिक्त पृथक रूप में भी प्रत्येक धातु की गतिशीलता का अध्ययन किया गया । दोनों स्थितियों में धातुओं की गतिशीलता समान रही ।

प्रयोग की अवधि तथा विद्युत् अपघट्य के पी-एच में परिवर्तन करते हुए, विभिन्न वोल्टताओं पर अनेक प्रयोग किये गये । सबसे अधिक संतोषप्रद परिणाम 280 वोल्टता पर, 2 घंटे की अवधि तथा 6·5 पी-एच के विद्युत् अपघट्य के उपयोग द्वारा प्राप्त हुए ।

सारणी 1

पिरिडीन ऐसीटिक अम्ल बफर (पी एच6·5) में विभिन्न वोल्टताओं पर आयनों की गतिशीलता ।
समय: 2 घंटे, ताप $30 \pm 2°$ से० d = कैथोड की ओर दूरी, मिमी०

$$M_{Al} = \frac{\text{धातु आयन द्वारा तै की गई दूरी}}{\text{Al आयन द्वारा तै की गई दूरी}}$$

धातु	50 V		100 V		150 V		280 V		310 V	
	d	M_{Al}	d	M_{Al}	d	M_{Al}	d	M_{Al}	d	M_{Al}
Fe (III)	0·0	0·0	0·0	0·0	0·0	0·0	0·0	0·0	0·0	0·0
Al (III)	5·0	1·0	9·50	1·0	22·0	1·0	40·0	1·0	48·0	1·0
Ni (III)	21·0	4·20	36·0	3·79	46·0	2·09	90·0	2·25	108·0	2·25
Co (II)	24·0	4·80	38·0	4·0	49·0	2·23	101·	2·52	113·0	2·35

सारणी 2

पिरिडीन-ऐसीटिक अम्ल बफ़र (पी एच 6·5) में विभिन्न वोल्टताओं पर Mo (VI) की गतिशीलता

समय: 2 घंटे, ताप $30 \pm 2°$ से०

वोल्टता	50 V	100 V	150 V	280 V	310 V
ऐनोड की ओर तै की गई दूरी, मिमी०	17	37	42	119	124

सारणी में आयनों द्वारा तै की गई यथार्थ-दूरियों के साथ साथ निकेल तथा कोबाल्ट की गतिशीलताओं के, ऐलुमिनियम से सापेक्ष, आपेक्षिक मान (M_{Al}) भी दिये गये हैं ।

निकेल तथा कोबाल्ट दोनों ही के प्रकरणों में M_{Al} का मान 50 V से 150 V तक कम होता है । 280 V पर यह मान बढ़ता और 310 V पर पुन: कम हो जाता है । अत: 280 V पर एक आदर्श पृथक्करण प्राप्त होता है । इस वोल्टता पर Fe, Al, Ni, Co तथा Mo के आयनों की अधिक गतिशीलता के साथ-साथ, इन आयनों के बीच अधिक आपेक्षिक पृथक्करण प्राप्त होता है । यह बात सारणी में दिये गए आँकड़ों से स्पष्ट है ।

सभी प्रयोगों में लोह आगे की ओर बिलकुल नहीं बढ़ता और जहाँ पर था उसी (प्रारंभिक-रेखा) पर ही स्थित रहता है।

अन्य धातुओं के सापेक्ष, मॉलिब्डनम की स्थिति प्रर्याप्त विशिष्ट रहती है क्योंकि इसमें ऐनोडीय-गति होती है। विभिन्न वोल्टताओं पर मॉलिब्डनम द्वारा तै की गई दूरियाँ सारणी 2 में दी गई हैं।

कृतज्ञता-ज्ञापन

तत्कालीन शोध कार्य में सहायता देने के लिए लेखक होल्कर महाविद्यालय के प्राचार्य डॉ० डब्ल्यू० वी० भागवत के हृदय से आभारी हैं।

निर्देश

1. माइकेलिस, सी०; टार्लानो, एन० एस०; क्लून, जे०; तथा यौल्स, आर० एस०। **अनालि० केमि०**, 1962, **34,** 1425-6
2. माइकेलिस सी; एब्स्लेज, एस०; काउल्टर, पी० तथा फॉर्टमेन, जे०। **अनालि० केमि०**, 1962, **34**,1764-5

विज्ञान परिषद् अनुसन्धान पत्रिका

भाग 15 अक्टूबर, 1972 संख्या 4

विषय-सूची

Vijnana Parishad Anusandhan Patrika
Vol. 15, No. 4, October, 1972, Pages 181-187

सार्वीकृत फलनों वाले समाकल

एम० पी० चौबीसा
गणित विभाग, उदयपुर विश्वविद्यालय

[प्राप्त—जुलाई 1, 1971]

सारांश

इस टिप्पणी का उद्देश्य एक ऐसे समाकल का मान निकालना है जिसमें G[7] तथा S[9] फलनों के गुणनफल सन्निहित हैं।

Abstract

Integrals involving generalised functions. *By* M. P. Chobisa, Department of Mathematics, University of Udaipur, Rajasthan.

The object of this present note is to evaluate an integral involving product of G[7] and S[9] functions.

1. **विषय प्रवेश :**

हाल ही में शर्मा [9] ने दो चरों वाले सार्वीकृत फलन को निम्नांकित प्रकार से पारिभाषित किया है :

$$S\left[\begin{array}{c|c|c} \begin{bmatrix} m_1, & 0 \\ p_1-m_1, & q_1 \end{bmatrix} & (a_{p_1});\ (b_{q_1}) & x \\ \begin{pmatrix} m_2, & n_2 \\ p_2-m_2, & q_2-n_2 \end{pmatrix} & (c_{p_2});\ (d_{q_2}) & \\ \begin{pmatrix} m_3, & n_3 \\ p_3-m_3, & q_3-n_3 \end{pmatrix} & (e_{p_3});\ (f_{q_3}) & y \end{array}\right] = \frac{1}{(2\pi i)^2}\int_{L_1}\int_{L_2} \frac{\prod_{j=1}^{m_1}\Gamma(a_j+s+t)}{\prod_{j=m_1+1}^{p_1}\Gamma(1-a_j-s-t)}$$

$$\frac{\prod_{j=1}^{m_2}\Gamma(1-c_j+s)\prod_{j=1}^{n_2}\Gamma(d_j-s)\prod_{j=1}^{m_3}\Gamma(1-e_j+t)\prod_{j=1}^{n_3}\Gamma(f_j-t)\, x^s y^t\, ds\,.\, dt.}{\prod_{j=1}^{q_1}\Gamma(b_j+s+t)\prod_{j=m_2+1}^{p_2}\Gamma(c_j-s)\prod_{j=n_2+1}^{q_2}\Gamma(1-d_j+s)\prod_{i=m_3+1}^{p_3}\Gamma(e_j-t)\prod_{j=n_3+1}^{q_3}\Gamma(1-f_j+t)} \tag{1·1}$$

AP 1

जहाँ L_1 तथा L_2 उपयुक्त कन्टूर हैं और धनात्मक पूर्ण संख्यायें $p_1, p_2, p_3, q_1, q_2, q_3, m_1, m_2, m_3, n_2$ तथा n_3 निम्नांकित अनौचित्य की तुष्टि करती है :

$$q_2 \geqslant 1, \quad q_3 \geqslant 1, \quad p_1 \geqslant 0, \quad q_1 \geqslant 0, \ 0 \leqslant m_1 \leqslant p_1, \ 0 \leqslant m_2 \leqslant p_2, \ 0 \leqslant n_2 \leqslant q_2, \ 0 \leqslant m_3 \leqslant p_3,$$

$$0 \leqslant n_3 \leqslant q_3, \quad p_1 + p_2 \leqslant q_1 + q_2 \ \text{ तथा } \ p_1 + p_3 \leqslant q_1 + q_3.$$

$x=0$ तथा $y=0$ मानों को छोड़ दिया गया है तथा (β_r) द्वारा $\beta_1, \beta_2, \ldots. \beta_r$ प्राचलों का एक सेट सूचित होता है ।

सुविदित संकेत $L[f(t); s] = \phi(s)$, का उपयोग निम्नांकित सम्बन्ध बताने के लिये किया जावेगा

$$\phi(s) = \int_0^\infty e^{-st} f(t) \ dt, \ R(s) > 0, \tag{1·2}$$

कपूर[6] ने सार्वीकृत लैप्लास परिवर्त को निम्नांकित रूप में प्रस्तुत किया है

$$\phi(s) = \int_0^\infty G_{\gamma, \delta}^{\alpha, \beta} \left(\eta \, s^{n/m} t^{n/m} \middle/ \begin{matrix} (a_\gamma) \\ (b_\delta) \end{matrix} \right) f(t) \ dt \tag{1·3}$$

जहाँ $0 \leqslant \alpha \leqslant \delta$, $0 \leqslant \beta \leqslant \gamma$, $(\gamma + \delta) < 2(\alpha + \beta)$, $|\arg \eta \, s^{n/m}| < (\alpha + \beta - \frac{1}{2}\gamma - \frac{1}{2}\delta)\pi$ तथा n और m धन पूर्ण संख्यायें हैं ।

(1·3) को संकेतों का प्रयोग करते हुये

$$\phi(s) = L_k[f(t); a_{\beta, \ \gamma}; b_{\sigma, \ \delta}; \eta \, s^{n/m}] \tag{1·4}$$

के द्वारा व्यक्त किया जावेगा ।

2. निम्नांकित परिणामों की आवश्यकता आगे पड़ेगी :

(i) गुप्ता [4, p. 193 (1)] :

$$\int_0^\infty G_{C, D}^{A, B} \left(at \middle/ \begin{matrix} (e_C) \\ (f_D) \end{matrix} \right) G_{q, r}^{h, 0} \left(bt \middle/ \begin{matrix} (\alpha_q) \\ (\beta_r) \end{matrix} \right) G_{\gamma, \delta}^{\alpha, \beta} \left(\eta \, s^{n/m} t^{n/m} \middle/ \begin{matrix} (a\gamma) \\ (b_\delta) \end{matrix} \right) dt$$

$$= (2\pi)^{(1-n)(h-1t2q-1/2r)} (n)^{\Sigma \beta_j - \Sigma \alpha_j + 1/2(r-q)} (m)^{\Sigma b_j - \Sigma a_j + 1/2\gamma - 1/2\delta + 1}$$

$$(2\pi)^{(1-m)(\alpha + \beta - 1/2\gamma - 1/2\delta)} (2\pi)^{(1-n)(A+B-1/2C-1/2D)} (n)^{\Sigma f_j - \Sigma e_j + 1/2C - 1/2D + 1} (b)^{-1}$$

$$\times S \left[\begin{matrix} \begin{bmatrix} nh, & 0 \\ nr-nh, & nq \end{bmatrix} \\ \begin{pmatrix} nB, & nA \\ nC-nB, & nD-nA \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} m\beta, & m\alpha \\ m\gamma - m\beta, & m\delta - m\alpha \end{pmatrix} \end{matrix} \ \middle| \ \begin{matrix} [\Delta(n, \beta_r + 1)]; [\Delta(n, \alpha_q + 1)] \\ [\Delta(n, e_C)]; [\Delta(n, t_D)] \\ [\Delta(m, a_\gamma)]; [\Delta(m, b_\delta)] \end{matrix} \ \middle| \ \begin{matrix} \dfrac{a^n n^{n(C-D)}}{b^n n^{n(q-r)}} \\ \\ \dfrac{s^n \eta^m m^{m(\gamma-\delta)}}{b^n n^{n(q-r)}} \end{matrix} \right] \tag{2·1}$$

यदि निम्नांकित प्रतिबन्धों के सेट (A) तथा (B) की तुष्टि होती हो :—

(A) अनृण संख्यायें $A, B, C, D,\ h, q, r,\ \alpha, \beta, \gamma, \delta$, निम्नांकित अनौचित्य को तुष्ट करती हैं : $q\geqslant 0,\ r\geqslant 0,\ D\geqslant 1,\ 0\leqslant A\leqslant D,\ 0\leqslant h\leqslant r,\ 0\leqslant B\leqslant C,\ 0\leqslant\beta,\ \leqslant\gamma,\ 0\leqslant\alpha\leqslant\delta,\ 2(A+B)\geqslant(C+D),\ 2h\geqslant(q+r)$,

$$2(\alpha+\beta)\geqslant(\gamma+\delta),\ |\text{aag } a|<(A+B-\tfrac{1}{2}C-\tfrac{1}{2}D)\pi,\ |arg\ b|<(h-\tfrac{1}{2}q-\tfrac{1}{2}r)\pi,$$
$$|\arg \eta s^{n/m}|<(\alpha+\beta-\tfrac{1}{2}\gamma-\tfrac{1}{2}\delta)\pi.$$

(B) $$\left|\arg\frac{a}{b}\right|<(h+B+A-\tfrac{1}{2}q-\tfrac{1}{2}r-\tfrac{1}{2}C-\tfrac{1}{2}D)\pi,\ 2(h+B+A)>(q+r+C+D),$$

$$\left|\arg\frac{\eta^m s^n}{b^n}\right|<(nh+m\beta+m\alpha-\tfrac{1}{2}nq-\tfrac{1}{2}nr-\tfrac{1}{2}m\delta-\tfrac{1}{2}m\gamma)\pi,$$

$$2(nh+m\beta+m\alpha)>(nq+m\delta+nr+m\gamma),\ \min R\left(f_j+\beta_j+\frac{n}{m}\,b_j+1\right)>0$$

$$max'.\, R\left(e_j+\frac{n}{m}\,a_j-\frac{n}{m}-1\right)<0$$

उपर्युक्त परिणाम निम्नांकित के समतुल्य है :

$$L_k\left[G^{A,\,B}_{C,\,D}\left(at\,\middle|\,\begin{matrix}(e_C)\\(f_D)\end{matrix}\right)G^{h,0}_{q,\,r}\left(bt\,\middle|\,\begin{matrix}(a_q)\\(\beta_r)\end{matrix}\right);\ a_\beta,\gamma;\ b_\alpha,\delta;\ \eta s^{n/m}\right]$$

$$=(2\pi)^{(1-n)(h-1/2q-1/2r)}(n)^{\Sigma\beta_j-\Sigma\alpha_j+1/2(r-q)}(2\pi)^{(1-m)(\alpha+\beta-1/2\gamma-1/2\delta)}$$
$$\times(2\pi)^{(1-n)(A+B-1/2C-1/2D)}(n)^{\Sigma f_j-\Sigma e_j+1/2C-1/2D+1}(m)^{\Sigma b_j-\Sigma a_j+1/2\gamma-1/2\delta+1}(b)^{-1}$$

$$\times S\left[\begin{matrix}\begin{bmatrix}nh, & 0\\ nr-nh, & nq\end{bmatrix}\\ \begin{pmatrix}nB, & nA\\ nC-nB, & nD-nA\end{pmatrix}\\ \begin{pmatrix}m\beta, & m\gamma\\ m\gamma-m\beta, & m\delta-m\alpha\end{pmatrix}\end{matrix}\,\middle|\,\begin{matrix}[\Delta(n,\beta_r+1)];\ [\Delta(n,a_q+1)]\\ [\Delta(n,e_C)];\ [\Delta(n,f_D)]\\ [\Delta(m,a_\gamma)];\ [\Delta(m,b_\delta)]\end{matrix}\,\middle|\,\begin{matrix}\dfrac{a^n n^{n(C-D)}}{b^n n^{n(q-r)}}\\ \\ \dfrac{\eta^m s^n m^{m(\gamma-\delta)}}{b^n n^{n(q-r)}}\end{matrix}\right] \tag{2·2}$$

(ii) जैन [5, (2·5.11]

$$\int_0^\infty t^{l-1}\,G^{\alpha,\,\beta}_{\gamma,\,\delta}\left(\eta s^{n/m}t^{n/m}\,\middle|\,\begin{matrix}(a_\gamma)\\(b_\delta)\end{matrix}\right)G^{\mu,\,\nu}_{\lambda,\,\rho}\left(zt\,\middle|\,\begin{matrix}(c_\lambda)\\(e_\rho)\end{matrix}\right)dt$$

$$=(2\pi)^{(\mu+\nu-1/2\rho-1/2\lambda)(1-n/m)}(n/m)^{(\rho-\lambda)(l-1/2)+\sum_1^\rho e_i-\sum_1^\lambda e_j}z^{-l}$$

$$\times G^{\alpha+n/m\nu,\ \beta+n/m\mu}_{\gamma+n/m\rho,\ \delta+n/m\lambda}\left[\frac{\left(\frac{n}{m}\right)^{(\rho-\lambda)n/m}\eta s^{n/m}}{z^{n/m}}\,\middle|\,\begin{matrix}(a_\beta),\ \left\{\Delta\left(\frac{n}{m},\ 1-e_\rho-l\right)\right\},\ (a_{\beta+1},\ldots,a_\gamma)\\ (b_\alpha),\ \left\{\Delta\left(\frac{n}{m},\ 1-c_\lambda-l\right)\right\},\ (b_{\alpha+1},\ldots,b_\delta)\end{matrix}\right] \tag{2·3}$$

यदि $2(\alpha+\beta)>(\gamma+\delta),\ 2(\mu+\nu)>(\lambda+\rho),$

$$|\arg \eta s^{n/m}|<(\alpha+\beta-\tfrac{1}{2}\gamma-\tfrac{1}{2}\delta)\pi,\quad |\arg z|<(\mu+\nu-\tfrac{1}{2}\lambda-\tfrac{1}{2}\rho)\pi,$$

$$max\ R\left(l+\frac{n}{m}(a_i-1)+c_j\right)<1(i=1,\ldots\beta;\ j=1,\ldots\nu),$$

$$min\ R\left(l+\frac{n}{m}b_j+e_i\right)>0,\quad (j=1,\ldots\alpha;\ i=1,\ldots\mu)$$

उपर्युक्त परिणाम निम्न के समतुल्य है :

$$L_k\left[t^{l-1}G^{\mu,\ \nu}_{\lambda,\ \rho}\left(zt\Big|\begin{matrix}(c_\lambda)\\(e_\rho)\end{matrix}\right);\ a_\beta,\ _\gamma;\ b_\alpha,\ _\delta;\ \eta s^{n/m}\right]$$

$$=(2\pi)^{(\mu+\nu-1/2\rho-1/2\lambda)(1-n/m)}(n/m)^{(\rho-\lambda)(l-1/2)+\sum_1^\rho e_i-\sum_1^\lambda e_j}\cdot z^{-l}$$

$$\times G^{\alpha+n/m\nu,\ \beta+n/m\mu}_{\gamma+n/m\rho,\ \delta+n/m\lambda}\left[\frac{\left(\frac{n}{m}\right)^{(\rho-\lambda)n/m}\eta s^{n/m}}{z^{n/m}}\Bigg|\begin{matrix}(a_\beta),\ \left\{\Delta\left(\frac{n}{m},\ 1-e_\rho-l\right)\right\},\ (a_{\beta+1},\ \ldots,\ a_\gamma)\\(b_\alpha),\ \left\{\Delta\left(\frac{n}{m},\ 1-c_\lambda-l\right)\right\},\ (b_{\alpha+1},\ \ldots,\ b_\delta)\end{matrix}\right]\qquad(2\cdot4)$$

(iii) शर्मा [10, p. 139(7)]

$$S\left[\begin{matrix}\begin{bmatrix}0, & 0\\0, & 0\end{bmatrix}\\\begin{pmatrix}m_2, & n_2\\p_2-m_2, & q_{2-n2}\end{pmatrix}\\\begin{pmatrix}m_3, & n_3\\p_3-m_3, & q_3-n_3\end{pmatrix}\end{matrix}\left|\begin{matrix};\\(c_{p_2});\ (d_2)\\(e_{p_3});\ (f_{q_3})\end{matrix}\right|\begin{matrix}x\\y\end{matrix}\right]=G^{n_2,\ m_2}_{p_2,\ q_2}\left(x\Big|\begin{matrix}(c_{p_2})\\(d_2)\end{matrix}\right)G^{n_3,\ m_3}_{p_2,\ q_3}\left(y\Big|\begin{matrix}(e_{p_3})\\(f_{q_3})\end{matrix}\right)\qquad(2\cdot5)$$

(iv) एर्डेल्यी [2, p. 219 (47)]

$$G^{2,\ 0}_{0,\ 2}\left(\frac{x^2}{4}\Big|\nu/2,\ -\frac{\nu}{2}\right)=2K_\nu(x)\qquad(2\cdot6)$$

3. समाकल

यहाँ पर जिस सूत्र को सिद्ध करना है वह है :

$$\int_0^\infty t^{l-1}G^{\mu,\ \nu}_{\lambda,\ \rho}\left(zt\Big|\begin{matrix}(c_\lambda)\\(e_\rho)\end{matrix}\right)S\left[\begin{matrix}\begin{bmatrix}nh, & 0\\n(r-h), & n_q\end{bmatrix}\\\begin{pmatrix}nB, & nA\\nc-nB, & nD-nA\end{pmatrix}\\\begin{pmatrix}m\beta, & m\alpha\\m\gamma-m\beta, & m\delta-m\alpha\end{pmatrix}\end{matrix}\left|\begin{matrix}[\Delta(n,\beta_r+1)];\\ [\Delta(n,\ a_q+1)]\\ [\Delta(n,\ e_C)];\\ [\Delta(n,\ f_D)]\\ [\Delta(m,\ a_\gamma)];\\ [\Delta(m,\ b_\delta)]\end{matrix}\right|\begin{matrix}\frac{a^n n^{n(C-D)}}{b^n n^{n)(q-r)}}\\ \\ \frac{t^n\eta^m m^{m(\gamma-\delta)}}{b^n n^{n(q-r)}}\end{matrix}\right]dt$$

$$= (2\pi)^{(1-n/m)(\mu+\nu-1/2\rho-1/1\lambda}(n/m)^{(\rho-\lambda)(l-1/2)} + \sum_1^{\rho} e_i - \sum_1^{\lambda} e_j\, (m)^{n/2m(\rho-\lambda)}$$

$$\times (2\pi)^{(n/m(1-m)(\mu+\nu-1/2\rho-1/2\lambda)} z^{-l}$$

$$\times S \left[\begin{matrix} \begin{bmatrix} nh, & 0 \\ nr-nh, & nq \end{bmatrix} \\ \begin{pmatrix} nB, & nA \\ nC-nB, & nD-nA \end{pmatrix} \\ \begin{bmatrix} m\beta+n\mu, \; m\alpha+n\nu \\ (m\gamma+n\rho)-m\beta+n\mu), \\ (m\delta+n\lambda)-m\alpha+n\nu) \end{bmatrix} \end{matrix} \left| \begin{matrix} [\Delta(n, \beta_r+1)]; [\Delta(n, a_q+1)] \\ [\Delta(n, e_C)]; [\Delta(n, f_D)] \\ \{\Delta(m, a_\beta)\}, \{\Delta(n, 1-e_\rho-l)\}, \\ \{\Delta(m, a_{\beta+1}, \ldots, a_\gamma)\}, \\ \{\Delta(m, b_\alpha)\}, \{\Delta(n, 1-c_\lambda-l)\}, \\ \{\Delta(m, b_{\alpha+1}, \ldots, b_\delta)\} \end{matrix} \right| \begin{matrix} \dfrac{a^n n^{n(C-D)}}{b^n n^{n(q-r)}} \\ \\ \dfrac{\eta^m \left(\dfrac{n}{m}\right)^{(\rho-\lambda)n} (m)^{m\{(\rho-\lambda(n/m+(\gamma-\delta)\}}}{z^n b^n n^{n(q-r)}} \end{matrix} \right], \quad (3\cdot1)$$

जब निम्नांकित प्रतिबन्धों की तुष्टि होती है :

(A) अनृण संख्यायें $\mu, \nu, \lambda, \rho, h, q, r, A, B, C, D, \alpha, \beta, \gamma$, तथा δ निम्नांकित अनौचित्यों की तुष्टि करती हैं $q \geqslant 0,\; r \geqslant 0,\; 0 \leqslant h \leqslant r,\; 1 \leqslant \alpha \leqslant \delta,\; 1 \leqslant A \leqslant D,\; 0 \leqslant \mu \leqslant \rho,\; 0 \leqslant \nu \leqslant \lambda$, $2(\mu+\nu) > (\lambda+\rho)$, $2(h+\alpha+\beta) > (q+r+\gamma+\delta)$, $2(h+B+A) > (q+r+c+D)$, $|\arg z| < (\mu+\nu-\frac{1}{2}\lambda-\frac{1}{2}\rho)\pi$, $\left|\arg \left(\frac{a}{b}\right)^n\right| < (nh+nB+nA-\frac{1}{2}nr-\frac{1}{2}nq-\frac{1}{2}nc-\frac{1}{2}nD)\pi$, $\left|\arg \left(\frac{1}{b}\right)^n\right| < (nh+m\alpha+m\beta-\frac{1}{2}mr-\frac{1}{2}nq-\frac{1}{2}n\gamma-\frac{1}{2}n\delta)\pi$.

(B) $\left|\arg \frac{\eta m}{(zb)^n}\right| < \pi\,(nh+m\beta+n\mu+m\alpha+n\nu-\frac{1}{2}m\gamma-\frac{1}{2}n\rho-\frac{1}{2}m\delta-\frac{1}{2}n\lambda-\frac{1}{2}nr-\frac{1}{2}nq)$,

$2(nh+m\beta+n\mu+m\alpha+n\nu) > (nq+m\delta+n\lambda+m\gamma+n\rho+nr)$,

$\min R(l+e_i+n\beta_j+nb_k+n > 0,\; (i=1, \ldots, \mu;\; j=1, \ldots, h;\; k=1, \ldots, \alpha)$

$\max R(l+c_j+na_i-n-1) < 0,\; (j=1, \ldots, \nu;\; i=1, \ldots, \beta)$

उपपत्ति :

यदि हम पार्सेवाल-गोल्डस्टीन के क्रियात्मक कलन [3] में (2·2) तथा (2·4) का उपयोग करें तो थोड़े से सरलीकरण के पश्चात्

$$\int^{\infty} t^{l-1} G^{\mu,\nu}_{\lambda,\rho}\left(zt \,\middle|\, \begin{matrix}(c_\lambda)\\(e_\rho)\end{matrix}\right) S\left\{\begin{matrix}\begin{bmatrix}nh, & 0\\ nr-nh, & nq\end{bmatrix}\\ \begin{pmatrix}nB, & nA\\ nC-nB, & nD-nA\end{pmatrix}\\ \begin{pmatrix}m\beta, & m\alpha\\ m\gamma-m\beta, & m\delta-m\alpha\end{pmatrix}\end{matrix}\,\middle|\, \begin{matrix}[\triangle(n,\beta_r+1)];[\triangle(n,a_q+1)]\\ [\triangle(n,e_C)];[\triangle(n,f_D)]\\ [\triangle(m,a_r)];[\triangle(m,b_\delta)]\end{matrix}\,\middle|\, \begin{matrix}\dfrac{a^n n^{n(C-D)}}{b^n n^{n(q-r)}}\\ \dfrac{t^n \eta^m (m)^{m(\gamma-\delta)}}{b^n n^{n(q-r)}}\end{matrix}\right\} dt$$

$$= \frac{R'b}{Rz^l} \int_0^{\infty} G^{A,B}_{C,D}\left(at \,\middle|\, \begin{matrix}(e_C)\\(f_D)\end{matrix}\right) G^{h,o}_{q,r}\left(bt \,\middle|\, \begin{matrix}(\alpha_q)\\(\beta_r)\end{matrix}\right)$$

$$\times G^{\alpha+(n/m)\nu,\ \beta+(n/m)\mu}_{\gamma+(n/m)\rho,\ \delta+(n/m)\lambda}\left(\frac{(n/m)^{(\rho-\lambda)n/m}\eta}{z^{n/m}t^{-n/m}} \,\middle|\, \begin{matrix}(a_\beta),\{\triangle((n/m),1-e_\rho-l)\},(a_{\beta+1},\ldots)a_\gamma)\\ (b\alpha),\ \{\triangle((n/m)\ (1,c_\lambda-l)\}.(b_{\alpha+1},\ldots,b_\delta\ )\end{matrix}\right) dt \tag{3·2}$$

जहाँ

$$R=(2\pi)^{(1-n)(h-1/2q-1/2r)}(n)^{\Sigma\beta_j-\Sigma\alpha_j+1/2(r-q)}(2\pi)^{(1-m)(\alpha+\beta-1/2\gamma-1/2\delta)}$$

$$(2\pi)^{(1-n)(A+B-1/2C-1/2D)}(m)^{\Sigma b_j-\Sigma a_j+1/2\gamma-1/2\delta+1}(n)^{\Sigma f_j-\Sigma e_j+1/2C-1/2D+1}$$

तथा $$R'=(2\pi)^{(\mu+\nu-1/2\rho-1/2\lambda)(1-(n/m)}(n/m)^{(\rho-\lambda)(l-1/2)+\sum\limits_1^{\rho} e_i-\sum\limits_1^{\lambda}(e_j)}$$

(3·2) में बाईं ओर का समाकल (3·1) में उल्लिखित प्रतिबन्धों के अन्तर्गत पूर्णतया अभिसारी है। (2.1) की सहायता से (3·2) के दाहिनी ओर के समाकल का मान निकालने पर हमें परिणाम की प्राप्ति हो जाती है।

विशिष्ट दशाएँ

1. यदि (3·1) में : $t=t^2$, $n=m=\eta=1$, $z=\dfrac{a^2}{4}$, $l=\dfrac{\lambda}{2}$, $\dfrac{1}{b}=\delta'$, $a\delta'=\beta'$, $h=\nu=\lambda=0$, $\mu=\rho=2$, $e_1=\dfrac{\nu'}{2}$, $e_2=-\dfrac{\nu'}{2}$

रखें तथा (2·6) का उपयोग करें तो यह हाल ही में शर्मा [10, p. 142 (15)] द्वारा दिए गए समाकल में घटित हो जाता है।

2. यदि $h=r=q=0$, $z=m=b=1$ तथा सूत्र (2·5) का उपयोग करने पर (3·1) सक्सेना [8, p. 401(8)] द्वारा प्रस्तुत परिणाम में घटित हो जाता है।

कृतज्ञता-ज्ञापन

उदार सहायता एवं पथ-प्रदर्शन के लिए लेखक डा० यू० सी० जैन का कृतज्ञ है।

निर्देश

1. एर्डेल्यी, ए० । Tables of Integral Transform, **भाग** II मैकग्राहिल, न्यूयार्क, 1954.
2. वही । Higher Transcendental Functions, **भाग** I, मैकग्राहिल, न्यूयार्क, 1953.
3. गोल्डस्टीन, एस० । लन्दन मैथ० सोसा०, 1932, **34**.
4. गुप्ता, एस० सी० । प्रोसी० नेश० एके० साइंस इंडिया, 1969, **39A**, II.
5. जैन, यू० सी० । शोध प्रबन्ध, उदयपुर विश्वविद्यालय, 1967.
6. कपूर, वी० के० । प्रोसी० कैम्बि० फिला० सोसा०, 1968, **64**, 399.
7. माइजर, सी० एस० । प्रोसी० नेडर० एके० वेट०, 1964, I-VIII, 49
8. सक्सेना, आर० के० । प्रोसी० नेशनल इंस्टीट्यूट साइंस, इंडिया, 1960, **26**, 400-413.
9. शर्मा, बी० एल० । एनाल डोला सोसाइटी ब्रुसेल्स, 1965, T-79, I, 26-40.
10. वही । प्रोसी० नेश० एके० साइंस इंडिया, 1967, **37**, 137-48.

Vijnana Parishad Anusandhan Patrika
Vol. 15, No. 4, October, 1972, Pages 189-192

जिब्बरलिक अम्ल, इन्डोल ऐसीटिक अम्ल, आक्षीर दूध तथा थायोयूरिया का प्याज़ कन्द के जड़-वर्धन पर प्रभाव

श्याम सुन्दर पुरोहित तथा सुरेशचन्द्र अमेटा
राजकीय महाविद्यालय, नाथद्वारा, राजस्थान

[प्राप्त—जनवरी 19, 1972]

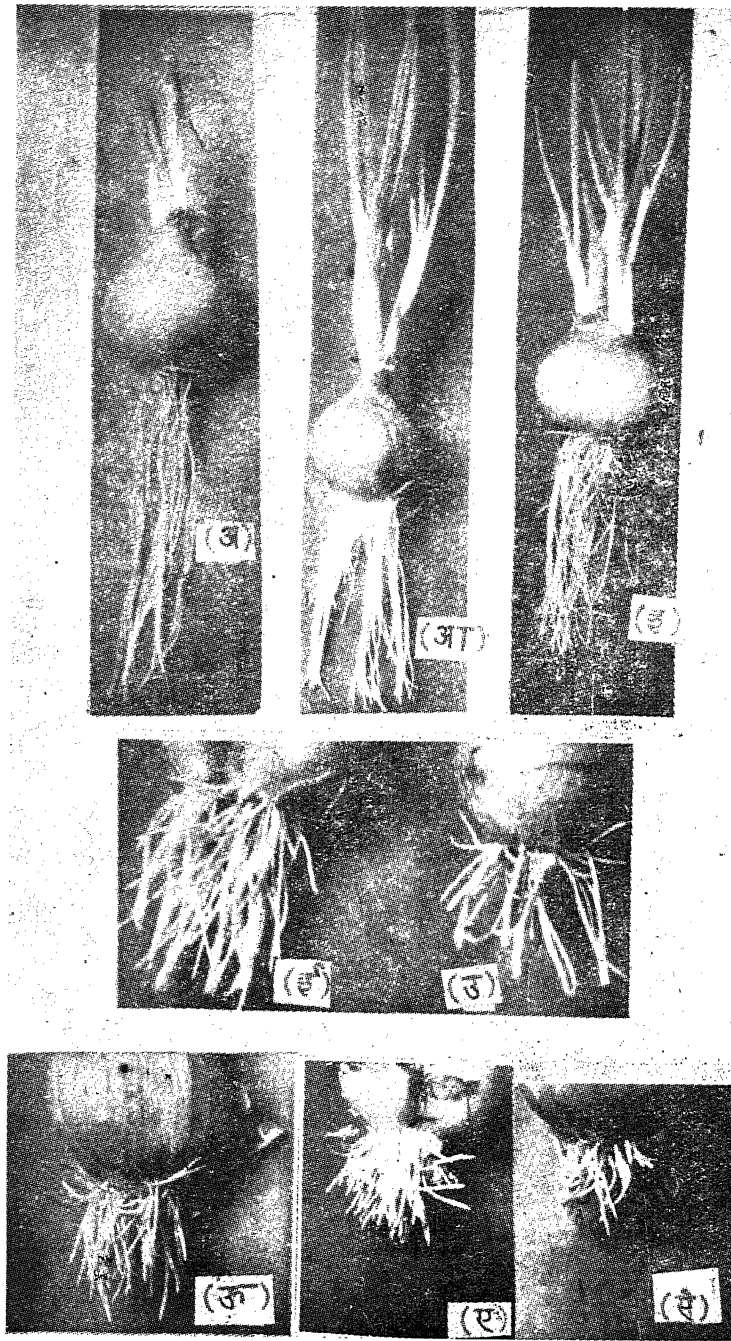
सारांश

प्याज़ (Allium Cepa) की जड़ों पर यूफोर्बिया नीरीफोलिया और यूफोर्बिया ट्राइयूकलाई के मन्द-जलीय आक्षीर दूध विलयन का निरोधक प्रभाव देखा गया। जिब्बरलिक अम्ल के 2·5 अंश प्रति लक्ष, इण्डोल ऐसीटिक अम्ल (I.A.A.) के 10^{-4} ग्रामाणु (मोलर) तथा 1 प्रतिशत थायोयूरिया के जलीय विलयन से सभी उपचारित कुलक में जड़ों का अवलोकन किया गया। इण्डोल ऐसीटिक अम्ल से उपचारित कन्द मे 36 घण्टों और जिब्बरलिक अम्ल में 48 घंटों के पश्चात् जड़ें दृष्टिगत हुई।

Abstract

Effect of gibberllic acid, indole acetic acid, latex and thiourea on the root growth of Allium Cepa bulb. *By* Shyam Sunder Purohit and Suresh Chandra Ameta, Government College, Nathdwara (Rajasthan).

The effect of various chemicals at optimum temperature (29±2°C.) on the root growth was studied. Differentiation and growth of *Allium cepa* root was inhibited when the bulb was kept in dilute aqueous solution of latex of *Euphorbia nerifolia* and *Euphorbia triucalli*. It has been observed that the new roots appear in all the treated sets including GA (25 ppm.), I.A.A. (10^{-4} M) and 1% thiourea solution, but the number decreased as compared to the untreated onion bulb. The appearance of the shoot took place after 36 hours and 48 hours in the bulb treated with I.A.A. (10^{-4} M) and GA(25 ppm.) respectively.

प्रस्तुत शोध-पत्र में कई रसायनों का प्रभाव अनुकूलतम ताप (29±2° से०) पर जड़ों के भेदीकरण और वर्धन पर देखा गया। प्याज का कन्द इस अभियोजन के लिये इसलिये चुना गया क्योंकि यह

चित्र (अ) अनुपचारित कन्द में जड़ों का साधारण वर्धन, 8 दिन पश्चात् ।
(आ) 10^{-4} मोलर इंडोल ऐसीटिक अम्ल से उपचारित कन्द का जड़ तना वर्धन ।
(इ) 2·5 अंश/लक्ष जिब्बरलिक अम्ल से अनुपचारित कन्द में जड़ तथा तने की लम्बाई ।
(ई) (उ) 2 मिलि० तथा 4 मिलि० आक्षीर दूध (यूफोर्बिया ट्राईयूकलाई) से उपचारित जड़ें ।
(ऊ) (ए) 2 मिलि० तथा 4 मिलि० आक्षीर दूध (यू० निरीफोलिया) से उपचारित जड़ें ।
(ऐ) 1 प्रतिशत थायोयूरिया के जलीय विलयन से उपचारित जड़ें ।

सारणी 1

आक्षीर दूध, जिब्बरलिक अम्ल, इण्डोल ऐसीटिक अम्ल तथा थायोयूरिया का प्याजकन्द के जड़ बर्धन पर प्रभाव

रसायन तथा उसकी सान्द्रता	जड़ों की	माध्य	लम्बाई,		इंचों में
	दो दिन पश्चात्	चार दिन पश्चात्	छः दिन पश्चात्		आठ दिन पश्चात्
अनुपचारित	3·0	3·5	4·2		5·4
आक्षीर दूध (यू० निरीफोलिया)					
1 मिलि०	1·0	1·3	1·5		1·6
2 मिलि०	0·9	1·1	1·3		1·5
4 मिलि०	0·8	0·9	1·0		1·1
6 मिलि०	0·5	0·7	कोई	वर्धन	नहीं
आक्षीर दूध (यू० ट्राईयूकलाइ)					
1 मिलि०	1·2	1·6	1·9		2·0
2 मिलि०	1·0	1·4	1·7		1·8
4 मिलि०	0·9	1·0	1·2		1·25
6 मिलि०	0·7	0·8	कोई	वर्धन	नहीं
2·5 अंश जिब्बरलिक अम्ल	2·6	2·8	3·0		3·2
10^{-4} इंडोल ऐसीटिक अम्ल	1·3	2·1	2·4		3·0
1 प्रतिशत थायोयूरिया	0 5	0·7	0·8	कोई वर्धन	नहीं

कम समय में रसायनों की क्रिया का प्रभाव प्रदर्शित करता है। आक्षीर दूध कई जटिल रसायनों से बना होता है, जैसे हाइड्रोकार्बन, रेजिन, अम्ल, लवण, कटेच्यू इत्यादि।

प्याज के कन्द को आक्षीर दूध की भिन्न भिन्न सांद्रताओं में (1 मिलि०, 2 मिलि०, 4 मिलि० तथा 6 मिलि०) 55 मिलि० साधारण नल के जल में मिलाकर चौड़े मुँह वाले अलग-अलग जार में जड़-वर्धन के लिये रखे गये। जिब्बरलिक अम्ल, इण्डोल ऐसीटिक अम्ल तथा थायोयूरिया की सांद्रता क्रमशः 2.5 अंश लक्ष, 10^{-4} ग्रामाणु तथा 1 प्रतिशत रखी गई। इन सब रसायनों को साधारण नल के जल में घोला गया। लगभग एक ही आकार, नाप और तोल के प्याज-कन्द जड़-वर्धन के लिये चुने गये। जड़ों और तने की वृद्धि का प्रेक्षण क्रमशः हर दूसरे दिन तथा 112 घंटों के पश्चात् किया गया। कन्द के जड़ तथा तने के उपक्रमण संस्थान पर जिब्बरलिक अम्ल और इण्डोल ऐसीटिक अम्ल को 20 मिनट तक उपचारित किया गया।

परिणाम एवं विवेचना

प्राप्त परिणामों द्वारा इस निष्कर्ष पर पहुँचा गया कि रसायन उपचारित प्याज कन्दों में जड़-वर्धन की गति धीमी हो गई, जबकि अनुपचारित कन्दों में जड़ों की औसत लम्बाई 5.4 इंच तक अभिलिखित की गई। आक्षीर दूध तथा थायोयूरिया उपचारित जड़ों में 2 इंच से ज्यादा लम्बाई नहीं देखी गई।

जैसा कि चित्र में दिखाया गया है कि जिब्बरलिक अम्ल तथा इण्डोल ऐसीटिक अम्ल से संसाधित जड़ों में उच्चतम जड़वर्धन केवल 3 इंच हुआ। तने की अधिकतम लम्बाई को मापा गया। इण्डोल ऐसीटिक अम्ल से उपचारित कन्द में यह लम्बाई 6·9 इंच पाई गई जबकि जिब्बरलिक अम्ल से उपचारित कन्दों में तने का भेदीकरण और वर्धन 5.2 इंच पाया गया। आक्षीर दूध से उपचारित कन्दों को 8 दिनों के पश्चात् साधारण जड़ों की प्राप्ति के लिये सामान्य जल में रखा गया लेकिन यह प्रत्यावर्तन सिर्फ 1, 2 तथा 4 मिलि० वाले सांद्रित विलयन से उपचारित कन्दों द्वारा ही प्राप्त हुआ।

सभी उपचारित एवं अनुपचारित कुलकों में सूत्रिभाजन का अवलोकन किया गया। प्याजकन्दों की जड़ों की प्रविभाजी क्रिया उन सभी अनुपचारित कन्दों में साधारण पाई गई जबकि रसायन उपचारित कन्दों में यह धीमी पड़ गई। इसलिये प्रस्तुत प्रयोगों के परिणाम सिद्ध करते हैं कि थायोयूरिया तथा आक्षीर दूध जड़-वर्धन में निरोधक हैं तथा यह निरोधक रसायन कोशिका के जननिक भागों पर क्रिया करके उनके वर्धन पर प्रभाव डालता है। जिब्बरलिक अम्ल तथा इण्डोल ऐसीटिक अम्ल की प्रयुक्त सांद्रता जड़ तथा तने के वर्धन के लिये संतोषजनक पाई गई।

निर्देश

1. कस्तूबाई, ए० पी० तथा खान। **करण्ट साइंस**, 1968, **37**, 111-112.
2. बोस, एस० एम० तथा माधव कृष्ण, डब्ल्यू। **बुल० सेण्ट० लिट० रिस० इन्स्टी० मद्रास** 1954, **3**, 32-39.
3. हिल, एल्बर्ट एफ०। **इकोनामिक बॉटनी**, द्वितीय संस्करण, 1951, पृष्ठ 135.

Vijnana Parishad Anusandhan Patrika
Vol. 15, No. 4, October, 1972, Pages 193-196

मृदा में सूक्ष्म तत्व के रूप में निकेल

शिव गोपाल मिश्र एवं पद्माकर पाण्डे
कृषि रसायन अनुभाग, रसायन विभाग, प्रयाग विश्वविद्यालय

[प्राप्त—मार्च 30, 1972]

सारांश

उत्तर प्रदेश के आठ जिलों की मिट्टियों में विनिमेय निकेल की मात्रा ·10ppm. से ·32ppm. तक पायी गयी। यदि मिट्टियों में अधिक कैल्सियम कार्बोनेट रहता है तो प्राप्य निकेल की मात्रा घटती जाती है। ऐसा शायद निकेल के अविलेय पदार्थों के बनने के कारण होता है। जिन मिट्टियों का पी-एच कम है उनमें प्राप्य निकेल अधिक पाया गया। कार्बनिक पदार्थ और विनिमेय निकेल में कोई सम्बन्ध नहीं दिखाई पड़ता।

Abstract

Nickel as a trace element in soils of Uttar Pradesh. *By* S. G. Misra and P. Pande, Agricultural Chemistry Section, Chemistry Department, University of Allahabad, Allahabad.

The exchangeable Ni content of soils from eight districts of Uttar Pradesh varied from 0·10 ppm. to 0·32 ppm. If the soils contained a higher percentage of $CaCO_3$, the available Ni was low. It may be due to the formation of insoluble Ni compounds in soils. The soils with lower PH values were also found to be rich in available Ni. Organic matter, however, did not show relationship with the exchangeable Ni content of the soils.

अभी तक निकेल को पौधों के लिये आवश्यक तत्वों की श्रेणी में नहीं रखा गया फिर भी कभी-कभी ऐसा देखा गया है कि मिट्टियों में इसकी सूक्ष्म मात्रा डालने से पौधों की वृद्धि अच्छी हुयी। राबिसन (1935) नें बालू-सम्बर्ध में निकेल का उपयोग करते हुये देखा है कि इसमें धान्य, सेम और मटर की फसल अच्छी हुई। यंग (1935) के अनुसार 0.10 ppm. निकेल देने से पौधों की उचित वृद्धि हुई परन्तु इसकी मात्रा बढ़ाने से वृद्धि में कमी पाई गयी।

निकेल का अध्ययन मुख्यत: इसके विषैले प्रभाव के कारण आवश्यक है। ऐसा पाया गया है कि अम्लीय मिट्टियों में पौधों को अधिक निकेल प्राप्त होता रहता है जो अपने विषैलेपन के कारण हानिकारक सिद्ध होता है। हासेल्हाफ (1893) के अनुसार यदि पौधों को 2-40 ppm. निकेल के विलयन में उगाया जाय तो वे 12 से 72 दिन के भीतर ही पीले पड़ने लगते हैं और अन्त में मर जाते हैं। निकोलिक (1957) ने बताया कि पॉडजाल (अम्लीय) मिट्टियों में निकेल क्लोराइड डालने से फसल को हानि पहुँची किन्तु चूनामय काली मिट्टी में ऐसा नहीं हुआ।

अभी तक भारतवर्ष की मिट्टियों में निकेल की उपलब्ध मात्रा के सम्बन्ध में कोई अध्ययन नहीं हुआ अतः प्रस्तुत टिप्पणी में उत्तर प्रदेश के आठ जिलों की मिट्टियों में उपलब्ध निकेल की सूचना दी जा रही है।

प्रयोगात्मक

निकेल के अध्ययन के लिये उत्तर प्रदेश के आठ जिलों की मिट्टियाँ चुनी गयीं। इनके सतही नमूनों को सुखा कर पीस लिया गया। कुल मिलाकर 37 नमूनों का विश्लेषण उनके पी-एच, कैल्सियम कार्बोनेट प्रतिशत, कार्बनिक कार्बन तथा विनिमेय निकेल के लिये किया गया।

मिट्टियों का पी-एच 1:2·5 (मृदा: जल के अनुपात में लेकर) लीड्स-नार्थ्रप पी-एच मापी द्वारा, कैल्सियम कार्बोनेट त्वरित अनुमापन विधि द्वारा एवं कार्बनिक कार्बन वाकले एवं ब्लैक की विधि (पाइपर, 1950) द्वारा किया गया।

मिट्टियों में विनिमेय निकेल निष्कर्षित करने के लिये उदासीन N अमोनियम ऐसीटेट का उपयोग किया गया। 25 ग्राम मिट्टी में 500 मि०ली० N अमोनियम ऐसीटेट मिलाकर हिलाया गया और फिर दूसरे दिन छान लिया गया। छनित को उष्मक में सुखा कर अम्लराज से कार्बनिक पदार्थ दूर कर दिया गया। अब इसमें निकेल की मात्रा डाइमेथिल-ग्लायोक्सीम विधि (सैंडेल 1944) द्वारा किया गया। मिट्टियों में से निष्कर्षित विनिमेय निकेल की मात्रा सारणी में दी हुई है। चैंग एवं शरमान (1953) के अनुसार विनिमेय निकेल ही पौधों को प्राप्त होता है अतः इसे प्राप्य निकेल भी कहा जा सकता है।

विवेचना

उत्तर प्रदेश की आठ जिलों की मिट्टियों में प्राप्य निकेल की मात्रा निम्नांकित क्रम में पायी गयी :

गोरखपुर (0.32 ppm.) > मिर्जापुर (0.24 ppm.) > अलीगढ़ और मेरठ (0.19 ppm.) > बाँदा (0.18ppm.) > झांसी (0.15ppm.) > इलाहाबाद (0.13 ppm.) > देवरिया (0.10ppm)

इन मिट्टियों में सबसे कम प्राप्य निकेल नाममात्र तथा सबसे अधिक 41 ppm. पाया गया।

संसार की मिट्टियों में विनिमेय निकेल 23 ppm. तक पाया गया है। यह मात्रा न्यून नहीं मानी गयी। इस प्रकार उत्तर प्रदेश के आठ जिलों की एक भी मिट्टी प्राप्य निकेल में न्यून नहीं है।

विनिमेय निकेल की विवेचना मृदा के रासायनिक गुणों से की गई और निम्न परिणाम प्राप्त हुये :

1. **पी-एच एवं विनिमेय निकेल :** मिट्टियों का पी-एच कम होने से प्राप्य निकेल की मात्रा अधिक पाई जाती है (जैसा कि गोरखपुर की मिट्टियों में प्राप्त निकेल की मात्रा 0.32 ppm है)। जिन मिट्टियों का पी-एच अधिक है उनमें निकेल की मात्रा कम है (यथा इलाहाबाद में प्राप्य निकेल की मात्रा 0.13 ppm है)।

सारणी 1

उत्तर प्रदेश के आठ जिलों की मिट्टियों में विनिमेय निकेल का परास

क्रम सं०	नमूने जिलावार	नमूनों की संख्या	पी-एच परास	कैल्सियम कार्बोनेट (%) परास	कार्बनिक कार्बन (%) परास	विनिमेय निकेल (ppm) परास
1.	गोरखपुर	6	7·0—7·7 (7·2)*	0·30—1·75 (0.60)	0·159—0·606 (0·403)	सूक्ष्म—0·41 (0·32)
2.	देवरिया	5	7·3—8·4 (7·8)	0·50—36·60 (17·60)	0·294—0·705 (0·463)	0·06—0·20 (0·10)
3.	अलीगढ़	5	8·1—8·5 (8·2)	0·60—2·75 (1·48)	0·180—0·634 (0·301)	0·13—0·35 (0·19)
4.	मेरठ	5	7·9—8·2 (8·0)	0·25—2·05 (1·05)	0·273—0·564 (0·412)	0·11—0·31 (0·19)
5.	इलाहाबाद	5	6·7—9·9 (8·2)	0·35—4·45 (2·26)	0·141—0·504 (0·277)	0·06—0·37 (0·13)
6.	मिर्जापुर	4	8·1—8·3 (8·1)	0·35—1·60 (0·84)	0·129—0586 (0·363)	0·19—0·32 (0·24)
7.	झाँसी	4	7·9—8·1 (8·0)	0·95—1·05 (1·00)	0·387—0·402 (0·400)	0·12—0·19 (0·15)
8.	बाँदा	3	7·8—8·0 (7·9)	0·10—1·70 (0·90)	0·241—0·564 (0·402)	0·17—0·18 (0·18)

*कोष्ठकों के भीतर मध्यमान दिये हुये हैं।

2. **कैल्सियम कार्बोनेट एवं विनिमेय निकेल :** कैल्सियम कार्बोनेट की मात्रा अधिक होने से प्राप्य निकेल की मात्रा में कमी आती है (देवरिया 0.10ppm.) जबकि कम कैल्सियम कार्बोनेट होने पर निकेल की मात्रा अधिक होती है (गोरखपुर 0.32ppm.)। सम्भवतः अधिक कैल्सियम कार्बोनेट की उपस्थिति में निकेल अविलेय हो जाता है जिससे प्राप्य निकेल की मात्रा घट जाती है।

3. **कार्बनिक कार्बन एवं विनिमेय निकेल :** मिट्टियों में कार्बन तथा विनिमेय निकेल के बीच किसी प्रकार का सम्बन्ध नहीं पाया गया।

कृतज्ञता-ज्ञापन

लेखकों में से एक (पद्माकर पाण्डे) वैज्ञानिक एवं औद्योगिक अनुसन्धान परिषद्, नई दिल्ली का आर्थिक सहायता हेतु आभारी है।

निर्देश

निकोलिक, एस०। **पोटाश रिव्यू**, 1957, विषय 25, सूट **13**, स्विटजरलैंड.

पाइपर, सी० एस०। Soil and Plant Analysis **इंटर साइंस पब्लिशर्स**, 1950, **न्यूयार्क**।

राबिसन, डब्लू० ओ०, एडिंगटन, जी० एवं बायर्स, एच० जी०। **यू० एस० डिपा० एग्री० टेक० बुले०**, 1935, **471.**

हासेल्हाफ, ई०। Landw. Jahrb, 1893, **22**, 862-864.

यंग, आर० एस०। **कर्नेल एग्री० एक्स्पे० स्टेशन मेमायर**, 1935, **174.**

सैंडेल, ई० बी०। Colorimetric detemination of Traces of Metals. **इंटर साइंस पब्लिशर्स**, 1944, **न्यूयार्क**

चैंग, ए० टी० एवं शरमान, जी० डी०। **टेक० बुले०, मार्च**, 1953, न० 11.

Vijnana Parishad Anusandhan Patrika
Vol. 15, No 4, October, 1972, Pages 197-204

लारिसेला फलन F_A सम्बन्धी एक समाकल

वी० एल० दशपाण्डे
जी० एस० टेक्नालाजिकल इंस्टीट्यूट, इंदौर

[प्राप्त—अप्रैल 26, 1971]

सारांश

प्रस्तुत शोध-पत्र में लैप्लास परिवर्त के पार्सेवाल-गोल्डस्टीन प्रमेय का सार्वीकरण प्राप्त किया गया है। इस प्रमेय का उपयोग लारिसेला फलन F_A सम्बन्धी कतिपय समाकलों को प्राप्त करने के लिये किया गया है। इस फलन से सम्बन्धित वेइल भिन्नात्मक समाकल भी प्राप्त किया गया है।

Abstract

An integral involving Lauricella function F_A. *By* V. L. Deshpande, G. S. Technological Institute, Indore.

In this paper a generalization of Parseval-Goldstein theorem of transform has been obtained. The theorem is used to evaluate some integrals involving Lauricella function F_A [1, p. 227]. Weyl fractional integral involving the function has also been obtained.

1. फलन $f(t)$ का लैप्लास परिवर्त निम्नांकित समीकरण द्वारा दिया जाता है :

$$\phi(p) = \int_3^\infty e^{-pt} f(t)\, dt$$

और इसे

$\phi(p) \doteq f(t)$ द्वारा अंकित किया जाता है।

उपपत्ति के लिये निम्नांकित सूत्रों की आवश्यकता होगी :

[2, p. 216] से

$$f(t)=t^{\alpha'-1}M_{k_1,\,\mu_1-1/2}\,(a_1t)\,.\,M_{k_2,\,\mu_2-\gamma_2}\,(a_2t),\,\ldots\,M_{k_{n'},\mu_{n'}-1/2}\,(a_{n'}t)$$

$$\doteqdot a_1^{\mu_1}a_2^{\mu_2},\,\ldots,\,a_{n'}^{\mu_{n'}}(p+A)^{-M-\alpha'}\Gamma(M+\alpha')$$

$$F_A\left[\begin{matrix}M+\alpha',\,\mu_1-K_1,\,\mu_2-K_2,\,\ldots\,\mu_{n'}-K_{n'}, \\ 2\mu_1,\,2\mu_2,\,\ldots,\,2\mu_{n'},\end{matrix}\;\frac{a_1}{p+A},\frac{a_2}{p+A},\ldots,\frac{a_{n'}}{p+A}\right]$$

$$=\psi(p) \tag{1·1}$$

$$A=\tfrac{1}{2}\sum_1^{n'}a_j,\; M=\sum_1^{n'}\mu_j,\; Re(\alpha'+M)>0;\; \text{Re}\,(p\pm A)>0.$$

[2, p. 223] से

$$F(t)=t^{b'-1}\psi_1(a,\,b,\,c,\,c',\,x,\,yt)$$

$$\doteqdot\Gamma(b')p^{-b'}\,.\,F_2\,(a;\,b,\,b';\,c,\,c';\,x,\,y/p)=\psi(p) \tag{1·2}$$

$\text{Re}\,(b')>0$, $\text{Re}\,(p)>0$, $\text{Re}\,(p)>\text{Re}\,(y)$; तथा ψ_1 संगमी हाइपर-ज्यामितीय फलन है [3, p. 225] और F_2 ऐपेल का फलन [3, p. 24] है।

[2, p. 218] से

$$h(t)=t^{v-1}\;{}_2F_2\left[\begin{matrix}-m',\,m'+\alpha, \\ \beta,\;v,\end{matrix}\;\mu_t\right]$$

$$\doteqdot\sqrt{(v)}\,\cdot\,p^{-v}\,\cdot\,{}_2F_1\left[\begin{matrix}-m',\,m'+\alpha, \\ \beta,\end{matrix}\;\mu_{/p}\right]=g(p). \tag{1·3}$$

$\text{Re}\,(v)>0$, $\text{Re}\,(p)>0$.

$h(t)$ का nवाँ व्युत्पन्न इस प्रकार है :

$$h^n(t)=\frac{\Gamma(v)\,.\,t^{v-n-1}}{(v-n)}\,\cdot\,{}_2F_2\left[\begin{matrix}-m',\,m'+\alpha, \\ \beta,\,v-n,\end{matrix}\;\mu_t\right] \tag{1·4}$$

$\text{Re}\,(v)>n$.

तथा

$$\left(\frac{d}{dt}\right)^m\,[t^ng(t)]$$

$$=\Gamma(v)\sum_{i=0}^{m'}\frac{(-1)^m\,.\,(-m')_i\,.\,(m'+\alpha)_i\Gamma(v-n+i+m)\mu}{i!\,(\beta)_i\Gamma(v-n+i)\,.\,(t)^{v-n+i+m}} \tag{1·5}$$

$\text{Re}\,(v)>n$.

2. प्रमेय :

यदि $\psi(p) \doteq f(t)$ (2·1)

तथा $g(p) \doteq h(t)$ (2·2)

तो

$$\int_0^\infty e^{-pt}\left(-\frac{d}{dt}\right)^m [t^n g(t)] f(t)\, dt = \int_p^\infty \psi(t) \,.\, (t-p)^m h^n(t-p)\, dt \quad (2·3)$$

$$= \int_0^\infty \psi(p+x) \,.\, x^m \,.\, h^n \,.\, (x)\, dx. \quad (2·4)$$

यदि (i) $h(0)=h'(0)=\dots\dots\dots=h^{n-m-1}(0)=0$

(ii) $m<n$; (iii) $p>0$, तथा $h^n(x)\equiv\frac{d^n}{dx^n}h(x)$

उपपत्ति : लैप्लास परिवर्त [2, p. 130] के गुणधर्म का उपयोग करने पर (2·2) से हमें

$$\left(-\frac{d}{dp}\right)^m [p^n g(p)] = t^m h^n(t)$$

प्राप्त होगा यदि (i) $h(0)=h'(0)=\dots\dots=h^{n-m-1}(0)=0$

(ii) $m<n$.

अतः हमें निम्नांकित प्राप्त होगा

$$e^{-ap}\left(-\frac{d}{dp}\right)^m [p^n g(p)] \doteq (t-a)^m h^n(t-a) H(t-a). \quad (2·5)$$

जहाँ $H(t)$ हेवीसाइड का मात्रक फलन है।

अब (2·1) तथा (2·5) में पार्सेवाल-गोल्डस्टीन प्रमेय का सम्प्रयोग करने पर

$$\int_0^\infty e^{-at}\left(-\frac{d}{dt}\right)^m [t^n g(t)] f(t)\, dt = \int_0^\infty \psi(t)(t-a)^m h^n(t-a) \,.\, H(t-a) \,.\, dt \quad (2·6)$$

(2·6) में a के स्थान पर p रखने से हमें अभीप्सित फल प्राप्त होगा।

यदि हम (2·3) में $m=n=p=0$ रखें तो हमें लैप्लास का पार्सेवाल-गोल्डस्टीन प्रमेय प्राप्त होगा।

3. सम्प्रयोग :

I. हमें निम्नांकित फल सिद्ध करना है :

$$\int_p (t+A)^{-M-\alpha'}(t-p)^{m+v-n-1}\, {}_2F_2\left[\begin{matrix}-m', m'+a, \\ \beta, v-n,\end{matrix}\ \mu(t-p)\right]$$

$$\times F_A\left[\begin{matrix}M+\alpha', \mu_1-K_1, \mu_2-K_2, \ldots, \mu n'-K_{n'}, \\ 2\mu_1, 2\mu_2, \ldots, 2\mu_{n'},\end{matrix}\ \frac{a_1}{t+A}, \frac{a_2}{t+A}, \ldots, \frac{a_{n'}}{t+A}\right] dt$$

$$=\frac{\Gamma(v-n)}{\Gamma(M+\alpha')}\sum_{i=0}^{m'}\frac{(-m')_i(m'+a)_i(v-n+i)_m\Gamma(\alpha'+M+n-v-m-i)\,\mu^i}{i!\,(\beta)_i(p+A)^{M+\alpha'+n-v-m-i}}$$

$$\times F_A\left[\begin{matrix}M+\alpha'+n-v-m-i, \mu_1-K_1, \mu_2-K_2, \ldots, \mu_{n'}-K_{n'}, \\ 2\mu_1, 2\mu_2, \ldots, 2\mu_{n'}\end{matrix}\ \frac{a_1}{p+A}, \frac{a_2}{t+A}, \ldots, \frac{a_{n'}}{p+A}\right] \quad (3\cdot1)$$

$A=\frac{1}{2}\sum_{1}^{n'} a_j$, $M=\sum_{j=1}^{n'}\mu_j$, $Re\,(M+\alpha')>0$, $Re\,(p\pm A)>0$; $Re\,(v)>n$, $Re\,(\alpha')>m+m'$.

उपपत्ति : (2·3) में $f(t)$ तथा $\psi(t)$ के मान (1·1) से प्राप्त करके रखने पर तथा सूत्र (1·4 तथा (1·5) का उपयोग करने पर

$$\int^{\infty} (t+A)^{-M-\alpha'}(t-p)^{m+v-n-1}\cdot {}_2F_2\left[\begin{matrix}-m', m'+a, \\ \beta, v-n,\end{matrix}\ \mu(t-p)\right]$$

$$\times F_A\left[\begin{matrix}M+\alpha', \mu_1-K_1, \mu_2-K_2, \ldots, \mu_{n'}-K_{n'} \\ 2\mu_1, 2\mu_2, \ldots\ldots, 2\mu_{n'},\end{matrix}\ \frac{a_1}{t+A}, \frac{a_2}{t+A}, \ldots \frac{a_{n'}}{t+A}\right] dt$$

$$=\frac{\Gamma(v-n)}{a_1^{\mu_1}\cdot a_2^{\mu_2}\ldots a_n^{\mu_{n'}}, \Gamma(M+\alpha')}\sum_{i=0}^{m'}\frac{(-m')_i\cdot(m'+a)_i(v-n+i)_m\cdot\mu^i}{i!\,(\beta)_i}$$

$$\times\int_0^{\infty} e^{-pt}\cdot t^{\alpha'+n-v-i-m-1}\cdot M_{k_1,\mu_1-\gamma_2}(a_1t)\cdot M_{k_2,\mu_2-1/2}(a_2t)\times M_{k_{n'},\mu_{n'}-1/2}(a_{n'}t)\cdot dt$$

(1·1) की सहायता से दाहिनी ओर के समाकल का मान निकालने पर हमें इच्छित फल (3·1) की प्राप्ति होगी।

विशिष्ट दशाएँ : (*a*) (3·1) $=\beta=a-n=1$ में रखने पर हमें बेटमैन के बहुपदी से निहित एक समाकल प्राप्त होता है

$$\int_p^{\infty} (t+A)^{-M-\alpha'}(t-p)^m Z_{m},\, \mu(t-p)$$

$$\times F_A\left[\begin{matrix}M+\alpha', \mu_1-K_1, \mu_2-K_2, \ldots, \mu_{n'}-K_{n'}, \\ 2\mu_1, 2\mu_2, \ldots\ldots, 2\mu_{n'},\end{matrix}\ \frac{a_1}{t+A}, \frac{a_2}{t+A}, \ldots \frac{a_{n'}}{t+A}\right] dt$$

$$=\sum_{i=0}^{m'} \frac{(-m')_i (m'+1)_i \cdot (i+1)_m \cdot (-1)^{m+i+1} \cdot \mu^i \cdot (p+A)^{m+i+1-M-\alpha'}}{i!\,(1-\alpha'-M)_{m+i+1}\,\Gamma(i+1)}.$$

$$\times F_A \left[\begin{matrix} M+\alpha'-m-i-1,\ \mu_1-K_1,\ \mu_2-K_2,\ \ldots,\ \mu_{n'}-K_{n'}, \\ 2\mu_1,\ 2\mu_2,\ \ldots\ldots,\ 2\mu_{n}, \end{matrix} \frac{a_1}{p+A}, \frac{a_2}{p+A}, \ldots \frac{a_{n'}}{p+A}\right] \tag{3·2}$$

$A=\frac{1}{2}\sum_1^{n'} a_j$, $M=\sum_1^{n'} \mu_j$, $Re\,(M+\alpha')>0$, $Re\,(p\pm A)>0$, $Re\,(\alpha')>m+m'+1$.

(3.2) में $n'=2$ रखने पर

$$\int_p^\infty (t+A)^{-M-\alpha'}(t-p)^m Z_{m'}\,[\mu(t-p)]\, F_2 \left[\begin{matrix} M+\alpha',\ \mu_1-K_1,\ \mu_2-K_2, \\ 2\mu_1,\ 2\mu_2, \end{matrix} \frac{a_1}{t+A}, \frac{a_2}{t+A}\right].dt$$

$$=\sum_{i=0}^{m'} \frac{(-m')_i \cdot (m'+1)_i \cdot (i+1)_m \cdot (-1)^{m+i+1} \cdot \mu^i \cdot (p+A)^{m+i+1-\alpha'}}{i!\ \ (1-M-\alpha')_{m+i+1}\,\Gamma(i+1)}.$$

$$\times F_2 \left[\begin{matrix} M+\alpha'-m-1,\ \mu_1-k_1,\ \mu_2-K_2, \\ 2\mu_1,\ 2\mu_2, \end{matrix} \frac{a_1}{p+A}, \frac{a_3}{p+A}\right]$$

$A=\frac{1}{2}(a_1+a_2)$, $M=\mu_1+\mu_2$, $Re\,(\alpha'+M)>0$, $Re\,(p\pm A)>0$, $Re\,(\alpha')>m+m'+1$.

(3·2) में $m'=0$ रखने पर लारिसेला फलन का वेइल भिन्नात्मक समाकल निम्न प्रकार होगा :

$$\int_0^\infty (t+A)^{-M-\alpha'}(t-p)^m F_A \left[\begin{matrix} M+\alpha',\ \mu_1-K_1,\ \mu_2,\ \ldots,\ \mu_{n'}-K_{n'} \\ 2\mu_1,\ 2\mu_2,\ \ldots\ldots,\ 2\mu_{n'} \end{matrix}, \frac{a_1}{t+A}, \frac{a_2}{t+A}, \ldots, \frac{a_{n'}}{t+A}\right] dt$$

$$=\frac{(-1)^{m+1} \cdot \Gamma(m+1) \cdot (p+A)^{m+1-M-\alpha'}}{(1-\alpha'-M)_{m+1}}$$

$$\times F^{\nu} \left[\begin{matrix} M+\alpha'-m-1,\ \mu_1-K_1,\ \mu_2-K_2,\ \ldots,\mu_{n'}-K_{n'}, \\ 2\mu_1,\ 2\mu_2,\ \ldots\ldots,\ 2\mu_{n'}, \end{matrix} \frac{a_1}{p+A}, \frac{a_2}{p+A}, \ldots \frac{a_{n'}}{p+A}\right]$$

$A=\frac{1}{2}\sum_1^{n'} a_j$, $M=\sum_1^{n'} \mu_j$; $Re(M+\alpha')>0$; $Re\,(p\pm A)>0$, $Re\,(\alpha')>m+1$.

(b) (3·1) में $v-n$ के स्थान पर $m'+\alpha$ रखने पर हमें सार्वीकृत लागेर बहुपदी सम्बन्धी एक समाकल प्राप्त होगा क्योंकि

$$\int_p^\infty (t+A)^{-M-\alpha'} \cdot (t-p)^{m+m'+\alpha-1} \cdot L_{m'}^{(\beta-1)}\,[\mu(t-p)].$$

$$\times F_A \left[\begin{matrix} M+\alpha',\ \mu_1-K_1,\ \mu_2-K_2,\ \ldots,\ \mu_{n'}-K_{n'}, \\ 2\mu_1,\ 2\mu_2,\ \ldots,\ 2\mu_{n'}, \end{matrix} \frac{a_1}{t+A}, \frac{a_2}{t+A}, \ldots \frac{a_{n'}}{t+A}\right] dt$$

$$=\frac{(\beta)_{m'}}{(m')!\,\Gamma(M+\alpha')}\sum_{i=0}^{m'}\frac{(-m')_i\,.\,\Gamma(m+m'+\alpha+i)\,.\,\Gamma(m+\alpha'/-m-m'-\alpha-i)\,.\,\mu^i}{i!\qquad(\beta)_i(p+A)^{M+\alpha'-m-m'-\alpha-i}}.$$

$$\times F_A\left[\begin{matrix}M+\alpha'-m-m'-\alpha-i,\ \mu_1-K_1,\ \mu_2-K_2,\ \ldots\ \mu_{n'}-K_{n'},\\ 2\mu_1,\ 2\mu_2,\ \ldots\ldots,\ 2\mu_{n'},\end{matrix}\ \frac{a_1}{p+A},\frac{a_2}{p+A},\ldots\frac{a_{n'}}{p+A}\right] \tag{3·3}$$

$A=\frac{1}{2}\sum_1^{n'} a_j,\ M=\sum_1^{n'}\mu_j,\ \text{Re}\,(M+\alpha')>0, \text{Re}\,(p\pm A)>0, \text{Re}\,(\alpha')>-m', \text{Re}\,(\alpha')>m+m',$

अब, माना कि $n'=2$, तो (3·3) निम्न रूप धारण करेगा :

$$\int_p^\infty (t+A)^{-M-\alpha'}\,.\,(t-p)^{m+m'+\alpha-1}\,.\,L_{m'}^{(\beta-1)}[\mu(t-p)]\,.\,F_2\left[\begin{matrix}M+\alpha',\ \mu_1-K_1,\ \mu_2-K_2,\\ 2\mu_1,\ 2\mu_2\end{matrix}\ \frac{a_1}{t+A},\ \frac{a_2}{t+A}\right].\,dt$$

$$=\frac{(\beta)_{m'}}{(m')!\,\Gamma(M+\alpha')}\sum_{i=0}^{m'}\frac{(-m')_i\,.\,\Gamma(m'+m+\alpha+i)\,.\,(\Gamma(M+\alpha'-m-m'-\alpha-i)\,.\,\mu^i}{i!\quad(\beta)_i(p+A)^{M+\alpha'-m-m'-\alpha-i}}.$$

$$\times F_2\left[\begin{matrix}M+\alpha'-m-m'-\alpha-i,\ \mu_1-K_1,\ \mu_2-K_2,\\ 2\mu_1,\ 2\mu_2,\end{matrix}\ \frac{a_1}{p+A},\ \frac{a_2}{p+A}\right]$$

$A=\frac{1}{2}(a_1+a_2),\ M=\mu_1+\mu_2,\ \text{Re}\,(M+\alpha')>0,\ \text{Re}(p\pm A)>0, \text{Re}(\alpha)>-m',\ \text{Re}\,(\alpha')>m+m'$

II. जिस फल को सिद्ध करना है वह है :

$$\int_p^\infty t^{-b'}\,.\,(t-p)^{m+v-n-1}\,.\,{}_2F_2\left[\begin{matrix}-m',\ m'+\alpha,\\ \beta,\ v-n,\end{matrix}\ \mu(t-p)\right]\times F_2\,(a;\,b,\,b';\,c,\,c';\,x,\,y/t)\,dt$$

$$=\frac{\Gamma(v-n)}{\Gamma(b')}\sum_{i=0}^{m'}\frac{(-m')_i\,.\,(m'+\alpha)_i\,.\,(v-n+i)_m\,.\,\Gamma(b'+n-v-i-m)\,.\,\mu^i}{i\,!\quad(\beta)_i\ (p)^{b'+n-v-i-m}.}$$

$$\times F_2\left[\begin{matrix}a,\ b,\ b'+n-v-i-m,\\ c,\ c',\end{matrix}\ x,\,y/p\right] \tag{3·4}$$

$\text{Re}\,(p)>0,\ Re\,(p)>\text{Re}\,(y),\ \text{Re}\,(v)>n,\ \text{Re}\,(b')>m+m'.$

उपपत्ति : (2·3) में (1·2) से प्राप्त $f(t)$ तथा $\psi(t)$ के मान रखने पर तथा (1·4) एवं (1·5) फलों की सहायता से

$$\int_p^\infty t^{b'}(t-p)^{m+v-n-1}\,{}_2F_2\left[\begin{matrix}-m',\ m'+\alpha,\\ \beta,\ v-n,\end{matrix}\ \mu(t-p)\right]\times F_2\,(a;\,b,\,b';\,c,\,c';\,x,\,y/t)\,dt$$

$$=\frac{\Gamma(v-n)}{\Gamma(b')}\sum_{i=0}^{m'}\frac{(-m')_i\,.\,(m'+\alpha)_i\,.\,(v-n+i)_m\,.\,\mu^i}{i!\ \ (\beta)_i}.$$

$$\int_0^\infty e^{-pt}\,.\,t^{b'+n-v-m-i-1}\,F_2\,(a,b,c,c',x,yt)\,dt$$

दाहिनी ओर के समाकल का मान निकालने पर सूत्र (1·2) के कारण, हमें (3·4) फल की प्राप्त होगी।

विशिष्ट दशाएँ : (*a*) (3·4) में $\alpha=\beta=v-n=1$ रखने पर

$$\int_0^\infty t^{-b'}\,.\,(t-p)^m\,.\,Z_{m'}{}^{\mu}(t-p)\,F_2\,(a;b,b';c,c';x,yt)\,dt$$

$$=\frac{1}{\Gamma(b')}\sum_{i=0}^{m'}\frac{(-m')_i\,.\,(m'+1)\,.\,(i+1)_m\,.\,\Gamma(b'-m-i-1)\,.\,\mu^i}{i!\ \ \Gamma(i+1)(p)^{b'-m-i-1}}.$$

$$.\,F_2\,(a;b,b'-m-i-1;c,c';x;y/p) \qquad (3\cdot5)$$

$\text{Re}(p)>0$, $\text{Re}(p)>Re(y)$, $\text{Re}(b')>m+m'+1$.

आगे यदि $m'=0$, तो (3·5) से ऐपेल फलन F_2 के लिये वेइल भिन्नात्मक समाकल निकलता है क्योंकि

$$\int_0^\infty t^{-b'}\,.\,(t-p)^m\,.\,F_2\,(a;b,b';c,c',x,y/t)\,dt$$

$$=\frac{\Gamma(m+1)\,.\,\Gamma(b'-m-1)}{\Gamma(b')(p)^{b'-m-1}}\,F_2\left[\begin{matrix}a;\ b,\ b'-m-1,\\ c,\ c',\end{matrix}\ x,y/p\right]$$

$\text{Re}(p)>0$, $\text{Re}(p)>\text{Re}(y)$, $\text{Re}(b')>m+1$.

(*b*) (3·4) में $v-n$ को $m'+\alpha$ से प्रतिस्थापित करने पर

$$\int_p^\infty t^{-b'}\,.\,(t-p)^{m+m'+\alpha-1}L_{m'}^{(\beta-1)}\,[\mu(t-p)]\,F_2\,(a;b,b';c,c';x,y/t)\,dt$$

$$=\frac{(\beta)_{m'}}{\Gamma(b')}\sum_{i=0}^{m'}\frac{(-m')_i\Gamma(m+m'+\alpha+i)\Gamma(b'-\alpha-m-m'-i)\,.\,\mu^i}{i!\ \ (\beta)_i(m')!\,(p)^{b'-\alpha-m-m'-i}}.$$

$$.\,F_2\,(a;b,b'-\alpha-m-m'-i,c,c',x,y/p)$$

$\text{Re}\,(p)>0$, $\text{Re}\,(p)>Re\,(y)$, $\text{Re}\,(b')>m+m'$, $\text{Re}\,(\alpha)>-m'$

कृतज्ञता-ज्ञापन

मैं जी० एस० टेक्नालाजिकल इंस्टीट्यूट के डा० वी० एम० भिसे का आभारी हूँ जिन्होंने इस शोध पत्र की तैयारी में मेरा मार्गदर्शन किया। मैं इंस्टीट्यूट के प्रिंसिपल डा० एस० एम० दासगुप्त का भी कृतज्ञ हूँ जिन्होंने कार्य की सुविधाएँ प्रदान कीं।

निर्देश

1. स्लेटर, एल० जे०। Generalized Hypergeometric functions. **कैम्ब्रिज यूनिवर्सिटी प्रेस**, 1966.
2. एर्डेल्यी, ए०। Tables of Integral Transforms. **भाग 1** 1954
3. वही। Higher Transcendental Functions. **भाग 1**, 1953

Vijnana Parishad Anusandhan Patrika
Vol. 15, No. 4, October, 1972, Pages 205-206

खंडित अनन्त श्रेणी के परम अभिसरण के सम्बन्ध में टिप्पणी

शंकर शरण त्रिपाठी

गणित विभाग, इविंग क्रिश्चियन कालेज इलाहाबाद, इलाहाबाद

[प्राप्त—नवम्बर 26, 1971]

सारांश

हाल ही में दीक्षित ने सिद्ध किया है कि यदि $\frac{\mu_n}{\lambda_n}$ अनुक्रम एकदिष्ट अवर्ध्य हो तो Σa_n की संकलनीयता $|R, \lambda_n, 1|$ से $\Sigma a_n \mu_n/\lambda_n$ श्रेणी का परम अभिसरण माना जाता है। प्रस्तुत टिप्पणी में इस प्रमेय का एक सार्वीकरण प्राप्त किया गया है।

Abstract

A note on the absolute convergence of a factored infinite series. *By* Shankar Sharan Tripathi, Department of Mathematics, Ewing Christion College, Allahabad.

Recently Dikshit has proved that if the sequence $\left(\frac{\mu_n}{\lambda_n}\right)$ is monotonic non-increasing then the summability $|R, \lambda_n, 1|$ of Σa_n implies absolute convergence of the series $\Sigma a_n \mu_n/\lambda_n$. The object of this note is to obtain a generalization of this theorem.

1. माना कि $\{\mu_n\}$ अनृण सत्य चरों का अनुक्रम है जिससे $\lambda_n = \sum_0^{n} \mu_n$ के प्रति अनन्त की प्रवृत्ति दिखाता है। अनुक्रम

$$t_n = \frac{1}{\lambda_n} \sum_{v=0}^{n} \mu_v S_v$$

जहाँ S_n दी हुई अनन्त श्रेणी Σa_n का n वाँ आंशिक योग है और $|R, \lambda_n, 1|$ को $\{S_n\}$ द्वारा पारिभाषित करता है। Σa_n श्रेणी संकलनीय $|R, \log n, 1$ कही जाती है यदि अनुक्रम $\{t_n\}$ परिबद्ध विचरबरण वाला हो।

हाल ही में दीक्षित [1, Lemma 3] ने यह सिद्ध किया है कि यदि $\frac{\mu_n}{\lambda_n}$ अनुक्रम एकदिष्ट अवर्ध्य हो तो Σa_n की संकलनीयता $|R, \lambda_n, 1|$ में $\Sigma a_n \mu_n/\lambda_\eta$ श्रेणी का परम अभिसरण छिपा रहता है। प्रस्तुत टिप्पणी में इसी प्रमेय का एक सार्वीकरण प्राप्त किया गया है।

2. हम निम्नांकित प्रमेय सिद्ध करेंगे।

प्रमेय : यदि $\{\mathcal{E}_n\}$ परिबद्ध विचरण वाला अनुक्रम हो जिससे कि

(i) $$\mathcal{E}_n \frac{\lambda\eta}{\mu_\eta} = O(1)$$

तथा

(ii) $$0 < a < \frac{\mathcal{E}_n}{\mathcal{E}_{n-1}} < b < \infty;$$

तो Σa_n की संकलनीयता $|R, \lambda_n, 1|$ में $\Sigma a_n \mathcal{E}_n$ श्रेणी का परम अभिसरण छिपा रहता है।

उपपत्ति :

$t_n = 0$ को $n = -1, -2,$ के लिये पारिभाषित करने पर

$$S_\eta = \frac{\lambda_n}{\mu_n}(t_n - t_{n-1}) + t_{n-1}$$

अब

$$\sigma_n = \sum_{\nu=0}^{n} a_\nu \mathcal{E}_\nu = \sum_{0}^{n-1} \triangle \mathcal{E}_n s_\nu + \mathcal{E}_n s_\eta$$

$$= \sum_{0}^{n-1} \triangle \mathcal{E}_n \frac{\lambda_n}{r_n}(t_n - t_{n-1}) + \sum_{0}^{n-1} (\triangle \mathcal{E}_n) t_{n-1} + \mathcal{E}_n t_{n-1} + \mathcal{E}_n \frac{\lambda_n}{\mu_n}(t_n - t_{n-1})$$

अतः

$$\Sigma|\triangle \sigma_n| \leqslant \Sigma|(\triangle \mathcal{E}_n)(\lambda_n/\mu_n)|t_n - t_{n-1}| + \Sigma|\triangle \mathcal{E}_n|\,|t_{n-1}|$$
$$+ \Sigma|\triangle \mathcal{E}_n|\,t_n| + \Sigma|\triangle\{\mathcal{E}_n(\lambda_n/\mu_n)(t_n - t_{n-1})\}|$$
$$\leqslant \Sigma_1 + \Sigma_2 + \Sigma_3 + \Sigma_4 \quad [\text{मान लिया गया}]$$

अब परिकल्पना से $(\lambda_n/\mu_n)\triangle \mathcal{E}_n = O(1)$ अतः $\Sigma_1 = O(1)$, $\Sigma_2 = (1)$ तथा $\Sigma_3 = O(1)$

पुनः $$\Sigma_4 \leqslant \Sigma|\mathcal{E}_n(\lambda_n/\mu_n||\triangle\{t_n - t_{n-1}\}| + \Sigma|\triangle \mathcal{E}_n(\lambda_n/\mu_n)||t_{n-1} - t_n| \leqslant c$$

इससे प्रमेय की उपपत्ति हो पूरी जाती है।

निर्देश

1. दीक्षित, जी० डी०। इण्डियन जर्न० मैथ०, 1965, 7, 31-39.

Vijnana Parishad Anusandhan Patrika
Vol. 15, No. 4, October, 1972, Pages 207-211

3-ब्रोमो-प्रोपिआनिक अम्ल के साथ दुर्लभ मृदा धातु के संकर अणु–भाग-3-प्रेज़ियोडिमियम (III) संकर की हिमांकमापी विधि द्वारा तत्व योगमिति

श्याम सुन्दर शर्मा
रसायन विभाग, मौलाना आजाद प्रौद्योगिक महाविद्यालय, भोपाल

[प्राप्त—फरवरी 29, 1972]

सारांश

दुर्लभ मृदा धातु के साथ 3-ब्रोमोप्रोपिआनिक अम्ल के दाता गुणों का अध्ययन वैद्युत चालकता, पी-एच मान, हिमांकमापी और प्रकाश अवशोषण आदि विधियों द्वारा किया गया। सोडियम-3-ब्रोमो-प्रोपिआनेट बनाकर उसे लिगेण्ड के रूप में इस्तेमाल किया गया। इस पत्र में प्रेज़ियोडिमियम (III) संकर की हिमांकमापी विधि से तत्वयोगमिति का विवरण दिया गया है।

प्रेज़ियोडिमियम नाइट्रेट एवं सोडियम-ब्रोमोप्रोपिओनेट के *M*/75 तथा *M*/100 सांद्रता के विलयन उपयोग में लाये गये। एक-परिवर्तन (मोनोवेरिएशन) पद्धति की हिमांकमापी विधि द्वारा 1:3 संकर प्रतिवेदित किया गया है।

Abstract

Complex molecules of rare earth metals with 3-bromopropionic acid. Part III. Stoichiometry of Praseodymium (III) complex by cryoscopic method.

The donor properties of 3-bromopropionic acid with a rare earth metal were studied using conductivity, *pH*, cryoscopic and light absorption methods. Sodium-3-bromopropionate was prepared and used a s legand. The present paper deals with stoichiometry of Preseodimium(III) complex by cryoscopic method. Praseodyminm uitrate and sodium bromopropionate solutions were *M*/75 and *M*/100 respectively. Monovariation technique of cryoscopic method showed it to be 1 : 3 complex.

दुर्लभ मृदा धातु का संकर रसायन विशेषतया संक्रमण धातुओं की अपेक्षा काफी आधुनिक है। प्रारम्भ के अन्वेषण उनके प्रभावी पृथक्करण के लिये किये गये थे जैसे कि मृदा धातु के

फेरोसाइनाइड एवं फेरीसाइनाइड[1], कोबाल्टीसायनाइड,[2] ऐसीटिन ऐसीटोनेट[3] आदि, मोनो कार्बोक्सीलिक[4, 5] पॉलीकार्बोक्सीलिक[6], हाइड्रॉक्सी[7], एवं ऐमीनो[8] अम्ल तथा अन्य कार्बनिक अणुओं के साथ [9, 10, 11], एवं धातु के काफी संकर अणु प्रतिवेदित किये गये हैं। कर्टस्[12] ने सीरियम तथा लैंथेनम के मोनो, डाइ एवं ट्राइ क्लोरो ऐसीटिक अम्ल के साथ संकर अणुओं का अध्ययन किया है।

हैलोजन प्रतिस्थापित अम्लों के संकरों के फिर भी बहुत ही कम निर्देश मिलते हैं। इसीलिए 3-ब्रोमोप्रोपिआनिक[13] एवं 5-ब्रोमो सैलिसिलिक[14] अम्ल के साथ मृदा धातु के संकर का अध्ययन वैद्युत चालकता, pHमान, हिमांकमापी और प्रकाश अवशोषण आदि विधियों द्वारा विधिवत् किया गया है। इस पत्र में प्रेज़ियोडिनियम नाइट्रेट के साथ 3-ब्रोमोप्रोपिआनिक अम्ल के संकर का हिमांक-मापी विधि द्वारा प्राप्त परिणामों को प्रतिपादित किया गया है।

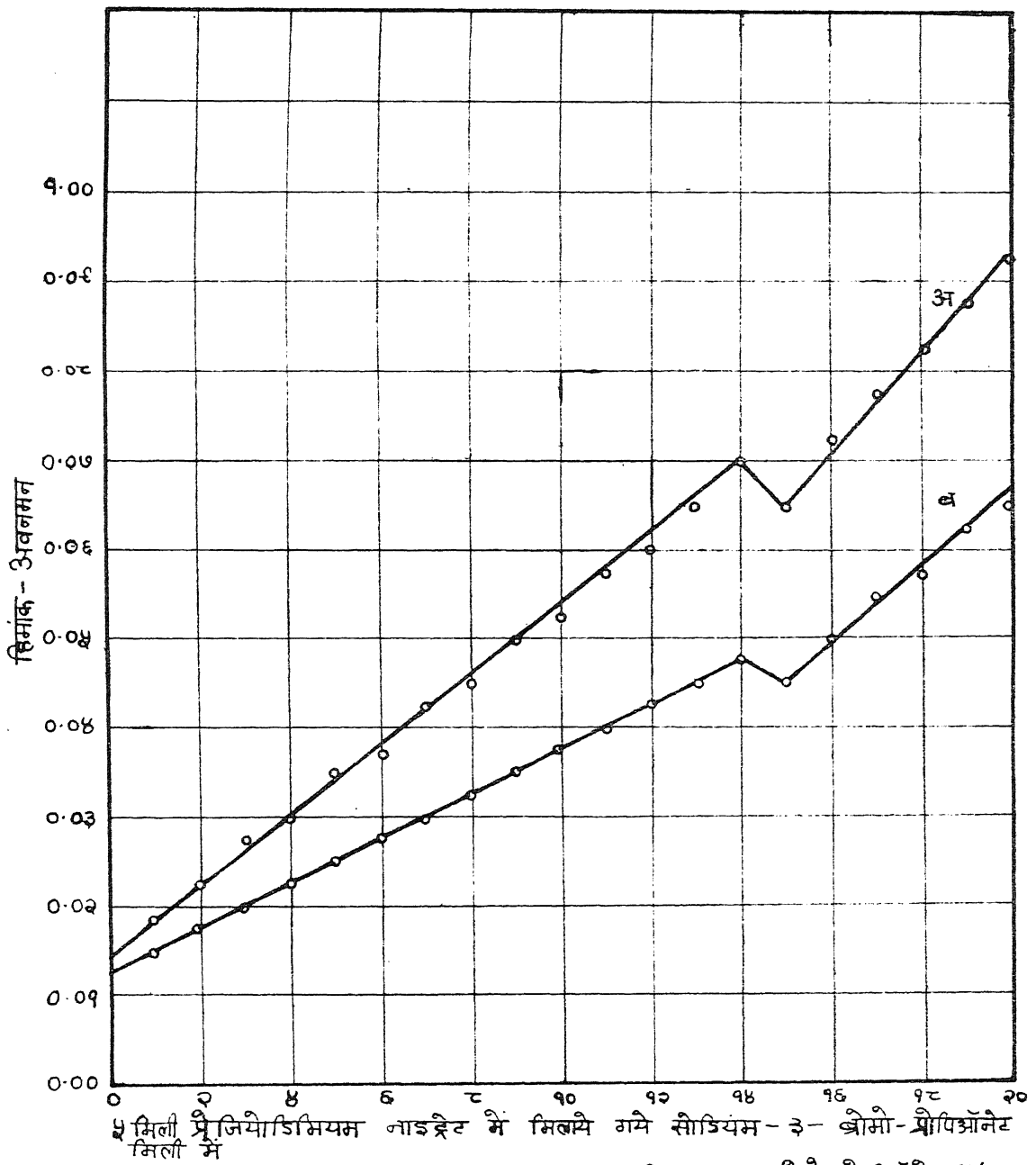
प्रयोगात्मक

3-ब्रोमो-प्रापिआनिक अम्ल एल० लाइट एण्ड कंपनी लिमिटेड, इंगलैण्ड का तथा प्रेज़ियोडिमियम नाइट्रेट वैश्लेषिक कोटि का, अणु शक्ति संस्थान, ट्रॉम्बे, बम्बई से प्राप्त किया गया।

इस कार्य के लिये 3-ब्रोमो-प्रोपिआनिक अम्ल का सोडियम लवण निम्नलिखित विधि से बनाकर उपयोग में लाया गया। अनालार निर्जल सोडियम कार्बोनेट (B.D.H.) को एक डिश में लेकर विद्युत भट्टी में 110° पर कुछ घंटे तक रखकर फिर जल शोषित्र में ठंडा किया गया। 3-ब्रोमो प्रोपिऑनिक अम्ल तथा निर्जल सोडियम कार्बोनेट को तुल्य मात्रा में एक बीकर में जल के साथ मिलाया गया। बुद-बुदाहट से बूँदें बाहर न आयें इसलिये धीरे-धीरे और लगातार विलोडित किया गया। पूर्ण विलयित होने पर कार्बन डाइ अक्साइड को निकालने के लिए विलयन को उबलने तक गर्म किया गया और संतुलन के लिये उसे ठंडा होने के लिये रख दिया गया। पाइरेक्स मापक फ़्लास्क में आवश्यकतानुसार उसका आयतन बना लिया गया।

प्रेज़ियोडिमियम नाइट्रेट का $M/50$ से सांद्रता का स्कन्ध विलयन तौल कर बनाया गया। विलयन बनाने तथा तनूकरण के लिये चालकता जल का उपयोग किया गया।

नायर तथा पाण्डे[15] की एक-परिवर्तन (मोनोवेरिएशन) विधि द्वारा परवर्ती विलयन बनाये गये जिसमें एक घटक की सांद्रता को स्थिर रखकर दूसरे की सांद्रता परिवर्तित की जाती है।

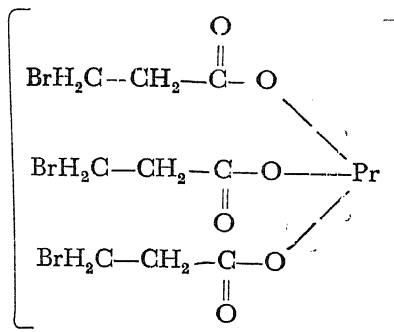
सांद्रता के सम-अणुक विलयनों से मिश्र विलयन बनाये गये। एक 25 मिली० पाइरेक्स फ्लास्क में ब्यूरेट से 5 मिली० प्रेज़ियोडिमियम नाइट्रेट डाला गया। सोडियम-3-ब्रोमो-प्रोपिआनेट विलयन का आवश्यक आयतन मिलाकर फिर आयतन 25 मिली० कर दिया गया। इसी तरह 20 मिश्र विलयन बनाये गये। जिसमें कि प्रेज़ियोडिमियम नाइट्रेट की सांद्रता स्थिर रखी गई जबकि दूसरे की क्रमबद्ध 1 मिली० से 20 मिली० तक परिवर्तित की गई। एक सादा विलयन 5 मिली० प्रेज़ियोडिमियम नाइट्रेट में चालकता जल मिला कर बनाया गया।

चित्र 1—प्रेज़ियोडिमियम-3-ब्रोमो-प्रोपिआनेट संकर की हिमांकमापी विधि द्वारा तत्व योगमिति का नामांकन

सब विलयनों को संतुलित होने के लिये कम से कम सात घंटे तक रखा रहने दिया गया। हिमांक निकालने के लिये हंगेरी का मेट्रीमपेक्स हिमांकमापी उपयोग में लाया गया। बहुत अधिक अति-शीतलन को रोकने के लिये बर्फ या लवण डालकर हिम अवगाह का ताप $7° \pm 1$ पर रखा गया। प्रत्येक निर्धारण के लिये 20 मिली० विलयन लिया गया और तीन निर्धारणों के औसत मान को सही माना गया। बेकमान तापमापी की जांच के लिये समय समय पर जल का हिमांक निर्धारित किया गया। हिमांक अवनमन को परिवर्त की सांद्रता, सोडियम-3-ब्रोमो प्रोपिओनेट के आयतन, के विरुद्ध आलेखित किया गया।

विवेचना

सोडियम-3-ब्रोमो-प्रोपिओनेट और प्रेज़ियोडिमियम नाइट्रेट को मिलाने पर कोई गंदलापन या अवक्षेप नहीं मिला। हिमांक-अवनमन का परिणाम परिवर्त की सांद्रता अर्थात् 5 मिली० प्रेज़ियोडिमियम नाइट्रेट में मिलाये गये सोडियम-3-ब्रोमोप्रोपिओनेट के आयतन के, विरुद्ध आलेखित किया गया (चित्र1)। वक्ररेखा 'अ' तथा 'ब' से प्रेज़ियोडिमियम नाइट्रेट एवं लिगैण्ड दोनों की सांद्रता क्रमशः $M/75$ तथा $M/100$ ज्ञात होती है। आलेख में दोनों वक्र रेखायें स्पष्ट एक विच्छेद बताती हैं। यह बिन्दु, बनने वाले संकर के तत्वयोगमिति अनुपात से संगत है। दोनों वक्र रेखा पर एक ही विच्छेद है इसलिये यह स्पष्ट है कि एक ही विलेय संकर बना है। विलयन सम आमअणुक होने से प्रेज़िडिमियम नाइट्रेट एवं सोडियम-3-ब्रोमो प्रोपिओनेट के बीच बनने वाले संकर का संघटन 1 : 3 है। यह विद्युत् चालकता आदि अन्य विधियों से प्राप्त परिणाम को प्रमाणित करता है।

ब्रोमीन दाता परमाणु के रूप में काम नहीं करता, हैलोजन अम्ल में भी वही उपसह संयोजकता का स्थान है जो कि जनक अणु में अर्थात् प्रोपिआनिक अम्ल में। सोडियम-3-ब्रोमो-प्रोपिओनेट एक मोनोडेण्टेट लिगैण्ड के रूप में कार्य करता है इसलिये प्रेज़ियोडिमियम-3-ब्रोमो-प्रोपिओनेट की संरचना निम्न प्रकार होना चाहिये :

```
                      O
                      ||
BrH2C--CH2—C— O
                           \
                             \
BrH2C—CH2—C—O——Pr
                   ||           /
                   O          /
BrH2C—CH2—C—O
                   ||
                   O
```

संकर में अन्य रिक्त स्थान जल अणु से भरे गये हैं।

निर्देश

1. प्रैंडटल, विल्हेम तथा मोहर, सीगफ्राइड। g. anorg. allgam Chem, 1938, **236**, 243-51.
2. कैरैन्टैरिस, ट्राइफान; बेसिलसिऐडोन, कांस्टैन्टिन तथा पैराकिस, निकोलस। काम्प रेण्ड, 1939, **208**, 1720-21.
3. जैंट्श्च, जी० तथा मोयर, ई०। Ber Ditsch Chem.Ges, 1926, **53**, 1577.
4. पावेल, जे० ई०, कोलाट, वी० एस० तथा पाल, जी० एस०। इनार्गै० केमि०, 1964, **3**, 528-30.
5. फ्रोनेसस, एस०। Svensk Kem Tidskr, 1953, **65**, 191; Chem. Abs. 1953, **47**, 4853.
6. क्रूथामेल तथा मार्टिन। जर्न० अमे० केमि०सोसा०, 1951, **73**, 569.
7. जैंट्श्च, जी०। Z.anorg. allgam. Chem., 1926, **153**,9-61.
8. विकरीं। जर्न० केमि० सोसा०, 19:0, 2058.
9. बेक। हेल्वे० केमि० ऐक्टा, 1946, **29**, 357; माइक्रोकिम ऐक्टा, 1954.
10. मोयलर, टी० तथा उलरिख, डब्लू० एफ०, जर्न० इनार्ग न्यूक्लि० केमि० 1956, **2**, 164.
11. मिश्रा, एस० एन०, मिश्रा टी० एन० तथा मेहरोत्रा, आर० सी०। इण्डि० जर्न० केमि०, 1967, **5**, 372, 439.
12. कर्ट्स। अनालि० केमि० ऐक्टा, 1957, **17**, 470.
13. शर्मा, एस० एस०। J. M. A. C. T., 1969, **2**, 71-74.
14. शर्मा, एस० एस०। J. M. A. C. T., 1970, **3**, 79-81.
15. नायर, एम० आर० तथा पाण्डे, सी० एस०। प्रोसी० इण्डि० एके० साइं०, 1948, **27A**, 293.

Vijnana Parishad Anusandhan Patrika
Vol. 15, No. 4, October, 1972 Pages 213-216

कोलम्बा लिविया में अलिंद-निलय संवाहन तंत्र

रमेश माथुर

प्राणि शास्त्र विभाग, शासकीय विज्ञान महाविद्यालय, ग्वालियर

[प्राप्त—अप्रैल 22, 1972]

सारांश

अंजेविटर की अभिरंजन क्रिया द्वारा **कोलम्बा लिविया** के हृदय की तंत्रिका तंतुओं का वर्णन किया गया है। विवर अलिंद तथा अलिंद निलय नोड उपस्थित हैं। दोनों नोडों के समीप अनेक तंत्रिका तंतु पाये गये, यद्यपि अलिंद निलय तंतुपूलक में तंत्रिका तंतुओं तथा तंत्रिका अंतांगों की मात्रा बहुत कम पाई गई। विशिष्ट तंतुओं तथा तंत्रिका तंतुओं के हृदय के संकुचन पर पड़ने वाले प्रभाव का वर्णन किया गया है।

Abstract

Atrioventricular innervation in Columba Livia. *By* Ramesh Mathur, School of Studies in Zoology, Jiwaji University, Gwalior.

Nerves innervating the heart of *Columba livia* have been studied by Ungewitter's silver reduction process. Sinuatrial and atrioventricular nodes and the atrioventricular bundle have been reported. Many nerves are reported in close association of both the nodes, however, camparatively poor innervation is observed in the atrioventricular bundle. Role of the specialized muscle fibres and the nerves in the contraction of the cardiac chambers has been discussed.

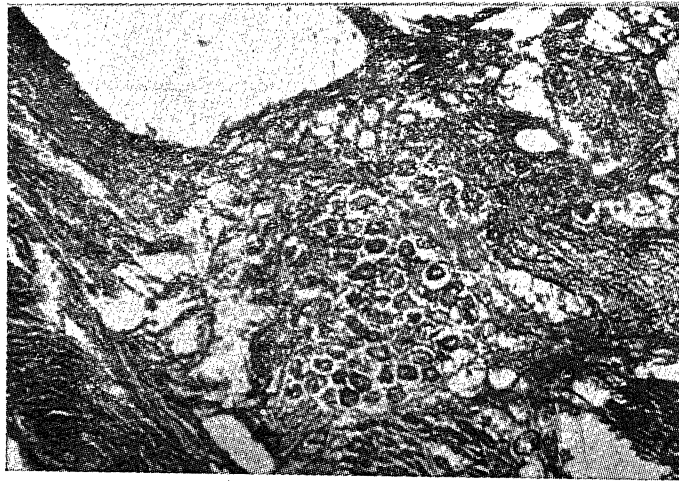
पक्षियों के हृदय में विवर-अलिंद नोड से पैदा होने वाले आवेग का हृदय के विभिन्न क्षेत्रों की ओर वहना एक महत्वपूर्ण प्रश्न रहा है। कीथ तथा फ्लैक[1], किस्टिन[2] तथा प्रकाश[3] के मतानुसार अलिंद तथा निलय में उपस्थित विशिष्ट तंतु ही इस क्रिया को सम्पन्न करते हैं। गास्कल[4], डोजियल[5], ग्लोम सेट[6, 7, 8] के अनुसार तंत्रिका तंतु इस आवेग को हृदय के विभिन्न खण्डों में पहुँचाने का कार्य करते हैं। प्रस्तुत शोध पत्र में **कोलम्बा लिविया** मे आवेग प्रवाह के अध्ययन हेतु विशिष्ट तंतुओं तथा तंत्रिका तंतुओं के वितरण का विवरण प्रस्तुत किया गया है।

प्रयोगात्मक

मूर्छित **कोलम्बा लिविया** से हृदय निकाल कर लवण जल में साफ किया गया तथा उदासीन फार्मैलिन में 48 घण्टे के लिये रखा गया। मोम में अवस्थापन के पश्चात् 8 मोटे अनुभाग प्राप्त किये गये। तंत्रिका तंत्र के अध्ययन के लिये अंजेविटर[9] की अभिरंजन विधि का उपयोग किया गया।

कोलम्बा लिविया के हृदय में अन्य पक्षियों के सामान दो अलिंद तथा दो निलय होते हैं। दांये अलिंद में दो अग्र-महाशिराएँ तथा एक पश्च महाशिरा खुलती है।

हृदय में तंत्रिका तंतुओं का वितरण प्रमुखतः हृदय तंत्रिका जालक से होता है, जिसके निर्माण में वेगस तथा अनुकम्पी दोनों ही प्रकार के तंत्रिका तंतु भाग लेते हैं। ये तंतु हृदय तंत्रिका जालक से निकल कर अलिंदों की ओर आते हैं तथा शिरा विवर के अधर भाग पर अधिक संख्या में उपस्थित होते हैं। अनेक छोटी तथा बड़ी गुच्छिकाओं से मिलकर ये विवर अलिंद जालक की रचना करते हैं, जिससे तंत्रिकाएं शिरा विवर के अधिकृत स्तर तथा हृत्-पेशी स्तर में पहुंचकर अनेक भागों में विभाजित हो जाती हैं। हृत्पेशी स्तर में अनेक स्थानों पर तंत्रिका अंतांग दृष्टिगोचर होते हैं।

बांयी महाशिरा के मुख के निकट विवर-अलिंद नोड़ पाई जाती है, जो एक बहुकोशीय रचना है। इसके प्रत्येक कोश में एक केन्द्रक होता है जिसके चारों ओर अकणिक परिनाभिक प्ररस होता है। इस नोड़ के चारों ओर तंत्रिका तंतु तथा गुच्छिकाएं बहुतायत से पाई जाती हैं, किन्तु नोड के भीतर ये नहीं दिखाई देतीं (चित्र 1)।

चित्र 1. विवर-अलिंद नोड के समीप एक गुच्छिका × 100

दायां अलिंद बायें अलिंद की अपेक्षा बड़ा होता है। हृदय तंत्रिका जालक से अनेक तंत्रिकाएं अलिंदों के पृष्ठ भाग तक आती हैं। ये तंत्रिकाएं अधिहृत् स्तर में प्रवेश करने के पहिले या प्रवेश करने के

बाद अनेक शाखाओं में विभाजित हो जाती हैं, तत्पश्चात् हृत्पेशी स्तर में प्रवेश पाकर अनेक स्थानों पर जालिकाएं बनाती हैं। दोनों अलिंदों की भित्ति में अनेक छोटी तथा बड़ी गुच्छिकाएं पाई जाती हैं जिनसे अनेक तंत्रिका शाखाएं निकलती हैं। दोनों अलिंदों में परिकिंजी तंतु नहीं पाये जाते।

अलिंद-निलय परिखा में गुच्छिकाएँ बहुतायत से पाई जाती हैं। इन गुच्छिकाओं से मिलने वाली तंत्रिकाएं अलिंद तथा निलय दोनों को वितरित होती हैं। निलय विभाजक भित्ति के शीर्ष भाग में एक अलिंद निलय नोड उपस्थित होती है (चित्र 2)। यह नोड भी विवर-अलिंद नोड के समान बहुकोशीय होती है। अनेक तंत्रिकाएं इसमें प्रवेश पाती हैं। यह नोड पार्श्व भाग में अलिंद-निलय तंतु पूलक के रूप में निलय विभाजक भित्ति में उपस्थित रहती है तथा आगे चलकर दो भागों में विभाजित हो जाती है। निलय के अधिहृत स्तर तथा हृत्पेशी स्तर में तंत्रिका तंतु बहुतायत से पाये जाते हैं। अंतर्हृद स्तर में तंत्रिका-अंतांग पाये जाते हैं जो छोटे तथा बड़े घुंडी के आकार के होते हैं। अलिंद-निलय पुट में भी

चित्र 2. अलिंद-निलय नोड × 100

तंत्रिका तंतु बहुतायत से वितरित रहते हैं। यद्यपि निलय विभाजक भित्ति में अनेक तंत्रिकाएं प्रवेश पाती हैं किन्तु तंत्रिका अंतांगों की संख्या बहुत कम होती है।

विवेचना

एडम[10] ने एटिरस आस्ट्रिस तथा मैगाडायफिस एन्टीपोडम के हृदय में विवर-अलिंद क्षेत्र में सरीसृप वर्ग से समानता एवं विवर अलिंद नोड अनुपस्थित बताई, किन्तु कोलम्बा लिविया के हृदय में, प्रस्तुत अध्ययन के अनुसार, प्रमुख विवर अलिंद तथा अलिंद-निलय नोड उपस्थित हैं जिनके निकट अनेक तंत्रिका तंतु हैं। अब्राहम[11] ने पक्षियों के हृदय अलिंदों में परिकंजी तंतुओं की, तथा जियोटलर[12] ने अलिंद निलय पूलक में तंत्रिका तंतुओं की बहुतायत बताई जो हृदय में आवेग संवाहन में सहायता देते हैं। प्रस्तुत विवरण के अनुसार कोलम्बा लिविया के अलिंदों में परिकंजी तंतुओं का अभाव होता है तथा अलिंद-निलय तंतु पूलक में तंत्रिका तंतुओं तथा तंत्रिका अंतांगों की मात्रा बहुत कम होती है। ये इस बात के द्योतक हैं कि आवेग संवाहन में केवल विशिष्ट तंतु ही नहीं काम करते। आवेग तंत्रिका तंतुओं द्वारा अलिंदों में प्रसारित होती है जिसके प्रभाव से अलिंदों में संकुचन होता है। तत्पश्चात् यह आवेग अलिंद निलय परिखा में उपस्थित गुच्छिकाओं तथा अलिंद निलय नोड में पहुँचती है और अलिंद निलय पूलक में फैलती है जिसके प्रभाव से निलय में संकुचन होता है।

निर्देश

1. कीथ, ए० तथा फ्लैक, एम०डब्लू०। Jour. Anatand Physiol, 1907, **41**, 172-189.
2. किस्टिन, ए० डी०। Am. Heart Jour., 1949, **37** (6), 849-867.
3. प्रकाश, आर०। Proc. Nat. Inst. Sci. India, 1956, **22B**(1), 22-27.
4. गास्कल, डब्लू० एच०। Jour. Physiol 1886, **7**, 1-80.
5. डोजियल, ए० एस०। Arch. f. Mikr. Anat., 1898, **52**, 44-70.
6. ग्लोमसेट, डी० आई०तथा बर्ज, आर० एफ०। Am. Heart Jour., 1945, **29**, 526-538.
7. वही। Arch. Path Lab. Med., 1948, **45**, 135-170.
8. ग्लोमसेट, डी० आई० तथा क्रास, के० आर०। Arch. Int. Med., 1952, **89** (6), 923-930.
9. अंजेविटर, एल० एच०। Stain Tech., 1951, **26**, 73-76.
10. ए्डम, डब्लू० ई०। Proc. Zool. Soc. Lond. B., 1937, **107**, 417-441.
11. अब्राहम, ए० तथा होवार्टी, आई०। Zeit, Mieroscope Anant. Forsch, 1963, **69**(2), 195-216.
12. जियोटलर, के०। Peutschen Gassell, f. Kreislauf, 1961, **27**, 295-301.

Vijnana Parishad Anusandhan Patrika
Vol. 15, No. 4, October, 1972, Pages 217-218

फ्यूमैरिक अम्ल के सूक्ष्म निश्चयन के लिए मार्फलीन का अनुमापक के रूप में प्रयोग

एन० एल० थैहेलयानी, एम० एन० श्रीवास्तव,

तथा

अरुण कुमार सक्सेना

मोती लाल नेहरू मेडिकल कालेज तथा रसायन विभाग,
इलाहाबाद विश्वविद्यालय, इलाहाबाद

[प्राप्त—मई 9, 1972]

सारांश

फ्यूमैरिक अम्ल की सूक्ष्म मात्राओं का निश्चयन मार्फलीन अनुमापक एवं ब्रोमोक्रेसाल पर्पल को सूचक के रूप में प्रयुक्त करते हुए किया गया। ये निश्चयन फ्यूमैरिक अम्ल के 0·058-0·580 मि०ग्रा० परिसर में किये गये। इसमें अधिकतम त्रुटि ±0·004 मि०ग्रा० की थी।

Abstract

Use of morpholine as a new titrant for the microdetermination of fumaric acid. *By* N. L. Thailani, A. K. Saxena and M. N. Srivastava, M. L. N. Medical College, Allahabad and Chemistry Department, University of Allahabad.

Fumaric acid was determined in microquantities with morpholine as a titrant using bromocresol purple as indicator. Estimations were done in the range of 0·058-0·580 mg. with maximum error of ±0.004 mg.

इस शोधपत्र के पूर्व इसी विधि का व्यवहार करते हुए कुछ अन्य अम्लों का निश्चयन किया गया है। यह विधि फ्यूमैरिक अम्ल के निश्चयन में अत्यन्त सफल पाई गई तथा पुरानी विधियां[1,2,3,4,5] भी इसी के समान हैं।

प्रयोगात्मक

प्रयुक्त अभिकर्मक :—फ्यूमैरिक अम्ल (B.D.H.), मार्फलीन (B.D.H.) तथा ब्रोमोक्रेसाल पर्पल (B.D.H.)।

फ्यूमैरिक अम्ल का संग्रह विलयन ताजे आसुत जल में बना कर मानक विधि द्वारा मानांकित किया गया। विलयनों को वांछित सांद्रता तक तनु कर लिया गया।

अब इस अम्ल का एक ज्ञात आयतन लेकर उसमें आसुत जल डालकर आयतन को 15 मिली० के लगभग बना लिया गया। ब्रोमोक्रेसाल पर्पल सूचक (0.01%) की एक या दो बूंदें डाली गईं। विलयन पीले रंग का था। इसे मानक मार्फलीन[6] विलयन से तब तक अनुमापित किया गया जब तक पीला रंग पूर्णतया दूर न हो जाय और हलका नील लोहित या गुलाबी रंग न आ जाय। यह अन्तिम बिन्दु का सूचक है।

सारणी 1

फ्यूमैरिक अम्ल का सूक्ष्म निश्चयन

क्रमांक	विलयन का आयतन, मिली०		फ्यूमैरिक अम्ल की मात्रा		त्रुटि (मिग्रा०)
	फ्यूमैरिक अम्ल	मार्फलीन	प्राप्त	सैद्धान्तिक मान	
1	5·00	10·04 10·06	0·582 0·580	0·5800	0·002 0·004
2	3·00	5·96 6·00	0·346 0·348	0·348	0·002 0·000
3	1·00	2·02 1·96	0·117 0·114	0·116	0·001 0·002
4	0·50	1·04 0·98	0.061 0.057	0·058	0 003 0·001

निर्देश

1. स्जीगीवाई, ई०। **जेड० एनअल० कैम०**, 1937, **109**, 95.
2. मेहरोत्रा, आर० सी० तथा शर्मा, एन०एन०। **एनअल० किम० एक्टा**, 1954, **11**, 507.
3. पोलाक, एच० एल०, प्रांक, एच० एफ० तथा डेनबौफ, जीं०। **जेड० एनअल० कैम०**, 1962, **190**, 377.
4. सक्सेना, ए० के०। **केमी० अनालातीक**, 1971, **53**, 234.
5. सक्सेना, ए० के०, श्रीवास्तव, एम० एन० तथा सक्सेना, बी० बी० एल०। **केमी० अनालातीक**, 1970, **52**, 410.
6. एलबर्ट, एफ० एम०, बुटासियानू, ई० तथा क्युफर, एम०। **रिवु० वोन-शिम**, 1968, **13(6)**, 905.
7. सक्सेना, ए० के०। **केमी० अनालातीक, (प्रकाशनाधीन)**

Vijnana Parishad Anusandhan Patrika
Vol. 15, No 4, October 1972, Pages 219-222

लेगेण्ड्र श्रेणी के आंशिक योगफल के क्रम का अनुमान

राधेश्याम चौधरी
गणित विभाग, शासकीय महाविद्यालय, बड़वानी

[प्राप्त—जनवरी 20, 1972]

सारांश

इस शोधपत्र का उद्देश्य लेगेण्ड्र श्रेणी के आंशिक योगफल के क्रम के अनुमान से सम्बन्धित एक सरल प्रमेय सिद्ध करना है।

Abstract

An order estimate for the partial sums of Legendre series. *By* R. S. Choudhary, Department of Mathematics, Government College, Barwani.

The object of this note is to calcualte the order of sum of the Fourier Legendre expansion of a function at the end point $x=+1$.

1. मान लो कि $f(x)$ एक दिया हुआ फलन है जो लेवेग की परिभाषा के अनुसार परिसर $[-1, +1]$ में समाकलनीय है। इस फलन से सम्बन्धित लेगेण्ड्र श्रेणी निम्नलिखित है :

$$f(x) \sim \sum_{n=0}^{n=\infty} a_n P_n(x) \tag{1·1}$$

जिसमें

$$a_n = (n+1/2 \int_{-1}^{+1} f(x) P_n(x)\, dx$$

और लेगेण्ड्र बहुपद $P_n(x)$ की परिभाषा निम्नांकित सम्बन्ध के द्वारा दी जाती है :

$$(1-2xt+t^2)^{-1/2} = \sum_{n=0}^{n=\infty} t^n P_n(x) \tag{1·2}$$

श्रेणी (1·1) बिन्दु $x=+1$ पर निम्न रूप में परिणत हो जाती है :

$$f(1) \sim \sum_{n=0}^{n=\infty} \tfrac{1}{2}(2n+1) \int_{-1}^{1} f(t) P_n(t)\, dt \tag{1·3}$$

क्योंकि $P_n(1)=1$

विल्सन[5] ने सन् 1923 में यह सिद्ध किया है कि श्रेणी (1·1) का nवाँ आंशिक योगफल

$$S_n = 0(n^k), \qquad 0 < k \leqslant \tfrac{1}{2}$$
$$= 0(\log n), \qquad k = 0$$

जहाँ k इस प्रकार की संख्या है कि $f(z)$ का व्यवहार अन्त बिन्दुओं ± 1 पर, $[-1, +1]$ में फलन $(1-x^2)^{k/2-1/4} f(x)$ के समाकलन के अस्तित्व की गारंटी देता है ।

एक समाकलनीय तथा आवर्त फलन की फूरियर श्रेणी के लिए साज[3] ने यह सिद्ध किया है कि यदि

$$\int_0^h |f(x)|\, dx = 0\left(\frac{h}{\log 1/h}\right)$$

तब
$$S_n(x) = \sum_{m=0}^{m=n} A_m \cos mx = 0(\log \log n)$$

जहाँ कि
$$A_n = \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} f(x) \cos nx\, dx$$

$\psi(\omega)$ के द्वारा हम फलन $[f(\cos \omega) - A] \sin \omega$ को दर्शायेंगे और निम्नलिखित प्रमेय सिद्ध करेंगे ।

प्रमेय: यदि

$$\int_0^t |\psi(\omega)|\, d\omega = O(t^{3/2})$$

तब
$$S_n(x) - f(x) = O(n^{1/2})$$

2. **प्रमेय की उपपत्ति:** गुप्ता[1] के अनुसार, हम श्रेणी (1·1) का nवाँ आंशिक योगफल बिन्दु $x=+1$ पर निम्न रूप में लिख सकते हैं :

$$S_n(1) = \sum_{m=0}^{m=0} (m+\tfrac{1}{2}) \int_0^{\pi} f(\cos \omega) P_m(\cos \omega) \sin \omega\, d\omega$$

अतः

$$S_n(1) - A = \int_0^{\pi} \psi(\omega) \sum_{m=0}^{m=n} (m+\tfrac{1}{2}) P_m(\cos \omega) \sin \omega\, d\omega$$

हम समाकलन के परिसर को निम्न तीन भागों में बाँटेंगे :—

$$S_n(1)-A=\int_0^{1/n}+\int_{1/n}^{\delta}+\int_{\delta}^{\pi}$$
$$=I_1+I_2+I_3 \tag{2·2}$$

अब

$$I_1=\int_0^{1/n}\psi(\omega)\sum_{m=0}^{m=n}(m+\tfrac{1}{2})P_m(\cos\omega)\,d\omega$$

जेगो[4] के अनुसार $0\leqslant\omega\leqslant\pi$ के लिए

$$|P_m(\cos\omega)|\leqslant 1$$

अतः

$$|I_1|\leqslant\sum_{m=0}^{m=n}(m+\tfrac{1}{2})\int_0^{1/n}|\psi(\omega)|\,d\omega$$
$$=O(n^2)\int_0^{1/n}|\psi(\omega)|\,d\omega$$
$$=O(n^{1/2}),\ \text{कल्पना के अनुसार}$$
$$=O(n^{1/2}) \tag{2·3}$$

और

$$I_2=\int_{1/n}^{\delta}\psi(\omega)\sum_{m=0}^{m=n}(m+\tfrac{1}{2})P_m(\cos\omega)\,dw$$

समाकल्य में जो श्रेणीं है उसका क्रिस्टोफेल के संकलन सूत्र से योग करने पर

$$I_2=\int_{1/n}^{\delta}\psi|\omega|\,\frac{n+1}{2}\left[\frac{P_n(\cos\omega)-P_{n+1}(\cos\omega)}{(1-\cos\omega)}\right]d\omega$$

$$|I_2|=\int_{1/n}^{\delta}\frac{|\psi(\omega)|}{4\sin^2\omega/2}\,(n+1)|P_n(\cos\omega)-P_{n+1}(\cos\omega)|\,d\omega$$

कोगबेतलियाज-बर्नस्टीन असमता (देखें आब्रोशकाफ[2]) के अनुसार

$$|P_{n+1}(\cos\omega)-P_n(\cos\omega)|\leqslant M_1\sqrt{\left(\frac{\sin\omega}{n}\right)}\ 0\leqslant\omega\leqslant\pi-\delta,\ \delta>0 \tag{2·4}$$

इसलिये

$$|I_2|\leqslant M_1\int_{1/n}^{\delta}\frac{|\psi(\omega)|}{4\sin^2\omega/2}\,(n+1)\sqrt{\left(\frac{\sin\omega}{n}\right)}\,d\omega$$
$$=O(n^{1/2})\int_{1/n}^{\delta}\frac{|\psi(\omega)|}{4\sin^2\omega/2}\sqrt{(\sin\omega)}\,d\omega$$
$$=O(n^{1/2})$$

I_3 में हम (2·4) का उपयोग नहीं कर सकते, यद्यपि (देखें जेगो[4] प्रमेय 7 . 3 . 3) $0 \leqslant \theta \leqslant \pi$ के लिये

$$(\sin \theta)^{1/2} |P_n(\cos \theta)| < \sqrt{(2/\pi)}\, n^{-1/2}$$

अत:

$$I_3 = \int_\delta^\pi \psi(\omega) \frac{n+1}{2} \frac{P_n(\cos \omega) - P_{n+1}(\cos \omega)}{1 - \cos \omega} d\omega$$

$$= \int_\delta^\pi \frac{|\psi(\omega)|}{\pm \sin^2 \omega/2} (n+1) n^{-1/2} \cdot \frac{1}{\sqrt{(\sin \omega)}} d\omega$$

$$\leqslant O(n^{1/2}) \int_\delta^\pi \frac{|\psi(\omega)|}{4 \sin^2 \omega/2} \frac{1}{\sqrt{(\sin \omega)}} d\omega$$

$$= O(n^{1/2}) \tag{2·6}$$

इस प्रकार (2·4), (2.5), (2·6) को मिलाकर प्रमेय उपपन्न हो जाता है।

कृतज्ञता-ज्ञापन

मैं प्राध्यापक धर्मप्रकाश गुप्त का उपयोगी सम्मति और प्रेरणा के लिये बहुत आभारी हूँ।

निर्देश

1. गुप्ता, डी० पी० । इलाहाबाद विश्वविद्यालय स्टडीज, 1970, **2**, 185-190.
2. आब्रेशकाफ, एन० । सोफिया युनिवर्सिटी जर्नल, 1936, **32**, 39-135.
3. साज, ओ० । बुले० अमे० मैथ० सोसा०, 1942, 48.
4. जेगो, जी० । आर्थोगोनल पालीनामियल्स, 1948.
5. विल्सन, बी० एम० । प्रोसी० लन्दन मैथ० सोसा०, 1923, **21**, 389-400.

लेखकों से निवेदन

1. **विज्ञान परिषद् अनुसन्धान पत्रिका** में वे ही अनुसन्धान लेख छापे जा सकेंगे, जो अन्यत्र न तो छपे हों और न आगे छापे जायँ। प्रत्येक लेखक से इस सहयोग की आशा की जाती है कि इसमें प्रकाशित लेखों का स्तर वही हो जो किसी राष्ट्र की वैज्ञानिक अनुसन्धान पत्रिका का होना चाहिए।

2. लेख नागरी लिपि और हिन्दी भाषा में पृष्ठ के एक ओर ही सुस्पष्ट अक्षरों में लिखे अथवा टाइप किये आने चाहिए तथा पंक्तियों के बीच में पार्श्व में संशोधन के लिए उचित रिक्त स्थान होना चाहिए।

3. अंग्रेजी में भेजे गये लेखों के अनुवाद का भी कार्यालय में प्रबन्ध है। इस अनुवाद के लिये दो रुपये प्रति मुद्रित पृष्ठ के हिसाब से पारिश्रमिक लेखक को देना होगा।

4. लेखों में साधारणतया यूरोपीय अक्षरों के साथ रोमन अंकों का व्यवहार भी किया जा सकेगा, जैसे $K_4Fe(CN)_6$ अथवा $\alpha\beta_1\gamma^4$ इत्यादि। रेखाचित्रों या ग्राफों पर रोमन अंकों का भी प्रयोग हो सकता है।

5. ग्राफों और चित्रों में नागरी लिपि में दिये गये आदेशों के साथ यूरोपीय भाषा में भी आदेश दे देना अनुचित न होगा।

6. प्रत्येक लेख के साथ हिन्दी में और अंग्रेजी में एक संक्षिप्त सारांश (Summary) भी आना चाहिए। अंग्रेजी में दिया गया यह सारांश इतना स्पष्ट होना चाहिए कि विदेशी संक्षिप्तियों (Abstracts) में इनसे सहायता ली जा सके।

7. प्रकाशनार्थ चित्र काली इंडिया स्याही से ब्रिस्टिल बोर्ड कागज पर बने आने चाहिए। इस पर अंक और अक्षर पेन्सिल से लिखे होने चाहिए। जितने आकार का चित्र छापना है, उसके दुगुने आकार के चित्र तैयार हो कर आने चाहिए। चित्रों को कार्यालय में भी आर्टिस्ट से तैयार कराया जा सकता है, पर उसका पारिश्रमिक लेखक को देना होगा। चौथाई मूल्य पर चित्रों के ब्लाक लेखकों के हाथ बेचे भी जा सकेंगे।

8. लेखों में निर्देश (References) लेख के अन्त में दिये जायँगे।
   पहले व्यक्तियों के नाम, जर्नल का संक्षिप्त नाम, फिर वर्ष, फिर भाग (volume) और अन्त में पृष्ठ संख्या। निम्न प्रकार से—

   फॉवेल, आर० आर० और म्युलर, जे०। **जाइट फिजिक० केमि०**, 1928, **150,** 80।

9. प्रत्येक लेख के 50 पुनर्मुद्रण (रिप्रिण्ट) बिना मूल्य दिये जायँगे। इनके अतिरिक्त यदि और प्रतियाँ लेनी हों, तो लागत मूल्य पर मिल सकेंगी।

10. लेख **"सम्पादक, विज्ञान परिषद् अनुसन्धान पत्रिका, विज्ञान परिषद्, प्रयाग"**, इस पते पर आने चाहिए। आलोचक की सम्मति प्राप्त करके लेख प्रकाशित किये जायँगे।

प्रबंध सम्पादक

प्रधान सम्पादक
स्वामी सत्य प्रकाश सरस्वती

Chief Editor
Swami Satya Prakash Saraswati

प्रबन्ध सम्पादक
डा० शिवगोपाल मिश्र,
एम०एस-सी०, डी०फिल०

Managing Editor
Dr. Sheo Gopal Misra
M.Sc., D.Phil.

वार्षिक मूल्य : 8 रु० या 20 शि० या 3 डालर
त्रैमासिक मूल्य : 2 रु० या 5 शि० या 1 डालर

Annual Rs. 8 *or* 20 sh. *or* $ 3
Per Vol. Rs. 2 *or* 5 sh. *or* $ 1

मुद्रक :
के० राय, प्रसाद मुद्रणालय,
7 बेली एवेन्यू, प्रयाग

प्रकाशक :
विज्ञान परिषद्, प्रयाग
500—72101